

Sprödigkeit von Oxidgläsern: Einfluss von Bindung, Glasvorgeschichte und Umgebung

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften

Vorgelegt von

Simon Striepe

aus Göttingen

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung

31.01.2014

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Albrecht Wolter

Hauptberichterstatte:

Prof. Dr. Joachim Deubener

Mitberichterstatte:

Prof. Dr. Lothar Wondraczek

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an:

- Meinen Doktorvater Prof. Dr. Joachim Deubener für die Möglichkeit zur Promotion sowie der überaus guten Betreuung und den ergiebigen Diskussionen und Hilfestellungen während der gesamten Zeit.
- Prof. Dr. Lothar Wondraczek für die Übernahme des Korreferats.
- Frau Bärbel Mühlhahn für die exzellente und schnelle Probenpräparation, sowie an Herrn Reiner Holly und Herrn Ralf Putzig für zahlreiche technische Hilfestellungen.
- Meine Co-Autoren Morten M. Smedskjaer, Marcel Potuzak, Ning Da, Ute Bauer, Harald Behrens, Randy E. Youngman, John C. Mauro und Yuanzheng Yue für die außerordentlich gute Zusammenarbeit.
- Die Deutsche Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung des Projekts.
- Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Glas am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe für nette Gespräche und häufige gute Laune an der Arbeit.
- Jennifer Ziesch für das sehr schnelle Korrekturlesen.
- Meiner tollen Familie für die ständige Unterstützung.
- Meiner liebevollen Franziska, die mir in allen Situationen beistand und ohne die ich vieles nicht geschafft hätte.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	1
1. EINLEITUNG	4
1.1 Hintergrund & Motivation	4
1.2 Ziele der Arbeit	7
1.3 Inhalt der Arbeit	8
2. INDENTATION	9
2.1 Mechanismen während des Eindrucks	9
2.1.1 Elastische Erholung	9
2.1.2 Verdichtung	10
2.1.3 Scherung	11
2.1.4 Einfluß der Poissonzahl	12
2.2 Vickershärte	16
2.2.1 Berechnung der Vickershärte	16
2.2.2 Abhängigkeit von Bindung, fiktiver Temperatur und fiktiven Druck	18
2.2.3 Lastabhängigkeit der Härte	23
3. BRUCH	26
3.1 Bruchwiderstand	26
3.2 Risszähigkeit	31
3.3 Sprödigkeit	36
4. ABHÄNGIGKEIT DER RISSENTWICKLUNG VON DER UMGEBUNG	43
4.1 Unterkritisches Risswachstum	43
4.2 Rissspitzenabstumpfung	50
4.3 Kapillarkondensation	51
4.4 Mischoxideffekt	56
5. FAZIT	58
6. LITERATURVERZEICHNIS	60
7. SYMBOLVERZEICHNIS	69
8. ANHANG	71

Kurzfassung

Stärker schadenstolerante Gläser bezüglich Stoßen und Kratzen sind in den Anwendungsreichen Display und Touchscreen zwingend erforderlich und stellen bei der Entwicklung von Gläsern eine große Herausforderung dar. Dabei steht vor allem das Verständnis über die Rissbildung und Rissausbreitung sowie die zugrunde liegenden Mechanismen und Parameter im Vordergrund zukünftiger Entwicklungen. Innerhalb dieser Arbeit wurden daher anhand von vier Fallbeispielen der Einfluss der Parameter fiktive Temperatur, fiktiver Druck, Bindungscharakter und Umgebungsbedingungen charakterisiert und evaluiert. Dazu wurden vier verschiedene Reihen von Gläsern untersucht: 1. Erdalkali-Alumo-Silicatgläser (MCAS) mit einem weiten fiktiven Temperaturbereich ($\Delta T_f = 130$ K); 2. Kalk-Natron-Boratgläser (NCB), die unter Drücken bis zu 600 MPa gekühlt wurden; 3. Sulfophosphatgläser (SP) deren Anteil an ionischen (SO_4^{2-}) Bindungen systematisch durch Zugabe von ZnSO_4 erhöht wurde und 4. Li-Mg-Metaphosphatgläser (LMP), die in verschiedenen Luftfeuchtigkeiten ausgelagert wurden.

Als zentrale Methode wurde die Vickersindentation gewählt, da aus den Eindrücken Informationen bezüglich Verformung (plastisch, elastisch) sowie unter höheren Lasten Rissgeneration und -propagation erhalten werden können. Im Mittelpunkt der Schadenstoleranz stand zunächst die Sprödigkeit der Gläser. Die Ergebnisse der Indentationsversuche bestätigten, dass unabhängig von der Glasvorgeschichte, Bindungsart oder Umgebung das freie Volumen bzw. die Dichte der Glasstruktur die Sprödigkeit maßgeblich beeinflusst. Offene Glasstrukturen erlauben ein gesteigertes Maß an Verdichtung bei äußerer Krafteinwirkung, was eine höhere Bruchresistenz nach sich zieht. Rasch abgekühlte Gläser zeigten aufgrund ihrer geringeren Dichte um bis zu 60% höhere Bruchwiderstände als die langzeit-getemperten Proben gleicher Zusammensetzung, wobei sich die Dichte nur um 0,4% änderte. Die Dichtezunahme infolge von Erschmelzen und Abkühlen unter Kompression führte hingegen zu einem verminderten Bruchwiderstand. Dieser Effekt war allerdings weitaus weniger wirkungsvoll im Vergleich zum thermischen Effekt, da hier 1,3 – 2,1% Dichtezunahme nötig waren um den Bruchwiderstand zu halbieren. Den schwächsten Effekt auf die Schadenstoleranz zeigte die Änderung der Bindungsart. Hierbei musste die Dichte schon um 4,5% erniedrigt werden um eine Änderung des Bruchwiderstands um 50% zu erhalten.

Neben der erhöhten Bruchresistenz führten diese offenen Strukturen in der Regel auch zu einer weniger starken Bindung, da eine Änderung der Bindungswinkel (fiktive Temperatur), Änderung der Koordinationslängen (fiktiver Druck) oder Depolymerisation (Bindungsart) stattfand, was in einer geringeren Härte (und E-Modul) resultierte. Als Konsequenz nahm die Sprödigkeit, die als Quotient aus Härte und Risszähigkeit definiert ist, bei den strukturverdichtenden Prozessen Tempern und Kompression deutlich zu, wobei auch hierbei der thermische Effekt mit 71% Anstieg in der Sprödigkeit pro 1% Dichteänderung deutlich höher lag als der druck-induzierte Effekt (ca. 10%). Im Gegensatz dazu führte die Depolymerisation trotz Strukturverdichtung zu einer um etwa 5% abnehmenden Sprödigkeit. Allerdings geht eine Depolymerisation häufig einher mit einem instabileren Netzwerk, welches anfällig für Korrosion - vor allem gegenüber Wasser in der Atmosphäre - ist, und somit die Risspropagation erleichtert. Diese war neben der Glasstruktur und -chemie auch von den Umgebungsbedingungen d.h. dem Wasserdampfpartialdruck abhängig. In identischen Gläsern der MCAS-Reihe wurde der Bruchwiderstand um bis zu 60% durch Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit von 0 auf 100% gesenkt. Desweiteren zeigten Gläser dieser Reihe mit hoher fiktiver Temperatur eine größere Resistenz gegen unterkritisches Risswachstum und somit eine besser Korrosionsbeständigkeit. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit > 30% konnte zudem ein anormal schnelles Risswachstum aufgrund von Kapillarkondensation in der Risspitze nachgewiesen werden. Die Stärke der Kondensation und die Wassersorptionsrate der Gläser zeigten wiederum eine starke Abhängigkeit von der Ionenbeweglichkeit der Netzwerk-wandler. Diese waren in Li-Mg-Metaphosphaten bei einem Li/Mg-Verhältnis nahe 2:1 besonders gehemmt, was auf einen kooperativen Effekt (sog. Mischoxideffekt) zurückgeführt wurde. Da das Risswachstum stark von der Interaktion zwischen Glas und Wasser der Atmosphäre abhängt, wurde eine verringerte Risspropagation in Li-Mg-Mischgläsern festgestellt und mit dem Mischoxideffekt erklärt.

Die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit können dazu beitragen, stärker schadenstolerante Gläser zu entwickeln. Vor allem durch eine gezielte thermische Behandlung wird das größte Potenzial bezüglich des Sprödigkeitsverhaltens gesehen, während Bindungscharakter und fiktiver Druck eine eher untergeordnete Rolle spielen. Durch Ausnutzung des Mischoxideffekts könnte zudem gezielt die Anfälligkeit gegenüber Wasser aus der Atmosphäre reduziert werden, was zu einem verminderten unterkritischem Risswachstum führen würde. In Anwesenheit von Wasser in der Atmosphäre können zudem chemische Interaktionen zwischen Glas und Wasser zu drastische Änderungen in der Schadenstoleranz auftreten und den Bruchwiderstand erniedrigen sowie das unterkritische Risswachstum fördern. Die Umgebungsbedingun-

gen am späteren Verwendungsort sind daher ebenfalls ein zu berücksichtigender Faktor beim Designen von Glas, da Prozesse der Spannungskorrosion und Ermüdung die Lebensdauer des Glasprodukts erheblich beeinflussen.

1. Einleitung

1.1 Hintergrund & Motivation

Die Schadenstoleranz von Gläsern ist im industriellen Prozess von zentraler Bedeutung, da sie einen maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeit und damit auf die Lebensdauer der Glasprodukte hat. In den letzten Jahren ist die Nachfrage an neuen Konzepten zu mehr schadenstoleranten Gläsern stark angestiegen. Die Kenntnis bzw. Vorhersage der mikromechanischen Eigenschaften wie Härte, Rissbildung und Rissausbreitung ist daher unerlässlich um anwendungsbezogene Gläser zu designen.

Die Härte beschreibt den Widerstand gegen das Eindringen eines starren Körpers. Aus diesem quasi-statischen Kontakt mit anderen Körpern resultiert eine permanente Verformung des Materials durch die nicht elastischen Prozesse der Verdichtung [Ern68], [Aro79], [Yos01] und Scherung [Pet70], [Hag80], [Kur95].

Eine Beurteilung der Schadenstoleranz beinhaltet vor allem die Bildung von Rissen im Material, die als Startpunkt für das Materialversagen angesehen werden. Die Risslänge (Größe des Defekts) steht dabei im direkten Zusammenhang mit der Glasfestigkeit, die in Abhängigkeit von der Größe der Defekte innerhalb des Glases steht (Abb. 1). So zeigen beispielsweise juvenile Glasfasern (nur intrinsische Defekte) eine experimentelle Festigkeit, die nahe an den theoretischen Werten (ca. 35 GPa) liegen.

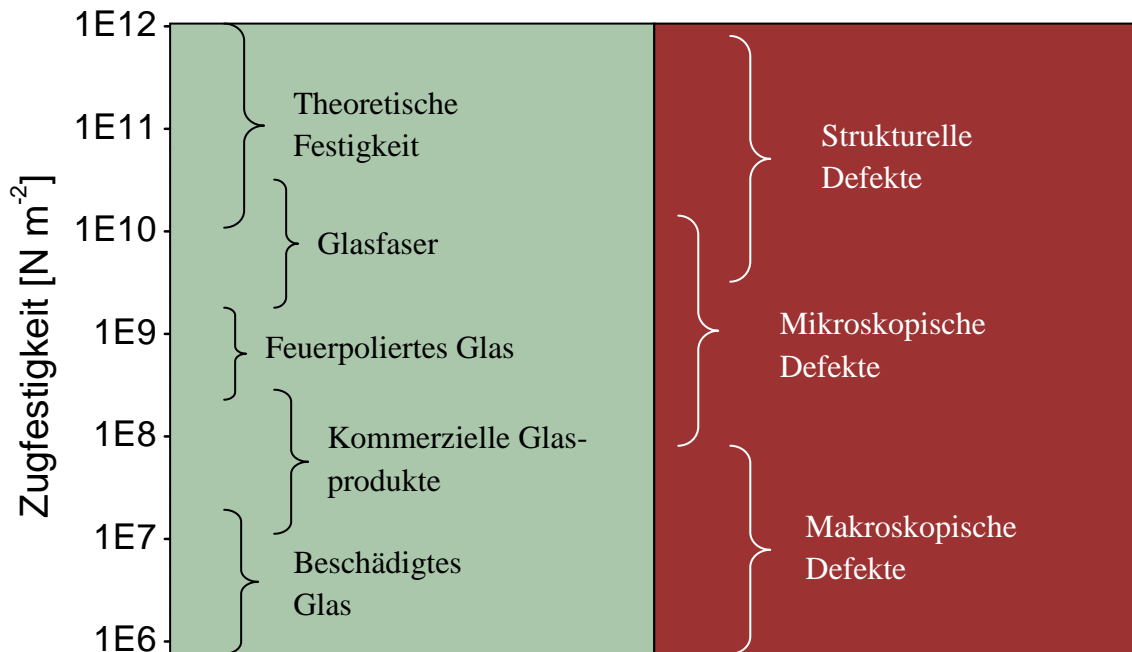


Abbildung 1: Schematische Abhängigkeit der Zugfestigkeit von Gläsern in Zusammenhang mit Oberflächendefekten nach Kruithof & Zijlstra [Kru59]. Im grünen Bereich sind verschiedene Glasprodukte mit ihrer dazugehörigen mittleren Zugfestigkeit gezeigt. Im roten Feld findet die Zuordnung der Zugfestigkeit mit der Defektgröße im Glas statt.

Im Fall von kommerziellen Glasprodukten sind die Defekte bedingt durch die Produktionsprozesse deutlich größer (makroskopische Defekte). Dies führt zu einer signifikanten Herabsetzung der Festigkeit von bis zu vier Größenordnungen. Die Ursache dafür liegt in der Spannungsüberhöhung an Defekten begründet [Ing13]. Wird eine Zugspannung σ_0 senkrecht an eine Glasprobe mit einem Riss der Länge c angelegt, so stellt sich an dem auslaufenden Riss an der Risspitze mit Radius b die Spannung

$$\sigma_r = 2\sigma_0\sqrt{c/b} \quad (1)$$

ein. An der Risspitze liegt demnach eine deutlich höhere Spannung (σ_r) vor als die angelegte Zugspannung (σ_0). Bei starken äußeren Spannungen kommt es daher dann zum spontanen Bruch des Materials, sobald die konzentrierte Spannung σ_r einen kritischen Wert erreicht ($\sigma_r = \sigma_{th}$) und die intrinsische (theoretische) Festigkeit des Glases (ca. 35 GPa [Oro34]) überschritten wird. Die theoretische Festigkeit beschreibt die Energie, die benötigt wird um zwei Atome permanent voneinander auszulenken, so dass zwei neue Oberflächen (z.B. ein Riss) entstehen. Da für ein bestimmtes Glas konstante Werte für b und σ_{th} angenommen werden können, muss das Produkt $\sigma_0\sqrt{c}$ aus Gl. 1 ebenfalls als konstant angesehen werden, bzw. sich

umgekehrt proportional zur Risslänge verhalten. Aus diesem Zusammenhang wird die spezifische Materialkenngröße des Spannungsintensitätsfaktors K_I

$$K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi c} \quad (2)$$

abgeleitet. Eine Erhöhung der außen angelegten Spannung führt demnach zu einem Anstieg der Spannungsüberhöhung an der Risspitze. Der spontane Bruch tritt auf, wenn K_I einen kritischen Wert (K_{IC} für $\sigma_r = \sigma_{th}$) erreicht. Dieser kritische Wert stellt eine wichtige Materialkonstante bezüglich der Fehlertoleranz bzw. Resistenz gegen Bruchversagen dar und wird auch als Bruch- oder Risszähigkeit bezeichnet.

Nach seiner Entstehung kann sich der Riss nur dann ausbreiten, wenn die Verformungsenergie (elastische Verzerrungsenergie) größer ist als die Energie, die benötigt wird um zwei neue Grenzflächen zu schaffen (Griffith-Kriterium [Gri20]). Wird dies nicht erreicht, kann die Schadenstoleranz allerdings zeitlich durch unterkritisches Risswachstum beeinträchtigt werden. Vor allem die äußeren Einflüsse (Umgebungstemperatur und –feuchte) auf die Glasoberfläche sind bei diesem Vorgang der sog. Spannungskorrosion entscheidend. Im Zuge der Glaskorrosion verändert sich die Oberfläche eines Glases stetig durch den Austausch von Alkali-Ionen mit Protonen (H^+) aus dem Wasser der Umgebungsatmosphäre [Tom12]. Der zu Grunde liegende Prozess der Diffusion hängt neben der Glaszusammensetzung und der Umgebungsbedingungen auch von den Spannungszuständen im Glas ab. Die Diffusionskoeffizienten unter Zugspannung, die an einem Riss vorherrschen, sind deutlich höher als unter Druckspannung, so dass es zu einer Hydratisierung um den Riss und die Risspitze kommt. Das so eingelagerte Wasser führt zu einer direkten Absenkung des lokalen Elastizitätsmoduls (schwächere Bindung) und demnach zu einer leichteren Risspropagation durch das Material. Veränderungen von Glaschemie bzw. der Umgebungsbedingungen (vor allem bezogen auf die Luftfeuchtigkeit) können den Effekt des unterkritischen Risswachstums verstärken oder mindern.

Als Maß für die Schadenstoleranz von Gläsern kann die Sprödigkeit B (engl.: brittleness), in die die mikromechanischen Eigenschaften Härte, Rissbildung und Risspropagation eingehen, herangezogen werden. Dieser Parameter wird über verschiedene Ansätze aus Eindrucksversuchen nach Vickers berechnet [Law79], [Seh95], [Seh98], wobei als Grundlage meist das Risslänge-zu-Eindrucksgrößen-Verhältnis (c/a) dient. Ebenfalls wird der Quotient aus Härte und kritischer Spannungsüberhöhung (H/K_c) als Maß für die Sprödigkeit angesehen.

1.2 Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit soll anhand von Vickerseindrücken der Einfluss von verschiedenen Faktoren auf die Sprödigkeit untersucht werden. Dazu werden die Glasbildungsparameter bzw. die mikromechanischen Umgebungsbedingungen variiert:

1. Bindungscharakter
2. Fiktive Temperatur (T_f)
3. Fiktiver Druck (P_f)
4. Luftfeuchtigkeit (RH)

Zunächst soll der Einfluss des Bindungscharakters auf die mikromechanischen Eigenschaften analysiert werden (Studie 1). Dazu wird der Anteil an ionischen Bindungen in einem vorwiegend kovalent gebundenen Basisglas (Pyrophosphatglas) systematisch durch den Einbau von isoliert vorliegenden Sulfatgruppen erhöht. In diesen Sulfophosphatgläsern (SP) werden neben den oben beschriebenen mikromechanischen Eigenschaften auch die Dichte und die elastischen Eigenschaften über den gesamten Zusammensetzungsbereich gemessen [Str12].

Die Studien 2 und 3 zeigen den Einfluss der Vorgeschichte der Gläser auf die oben erwähnten mikromechanischen Eigenschaften, die zum einen durch die Änderung der fiktiven Temperatur (T_f) in Folge von Temperung in Erdalkali-Alumo-Silicatgläsern (MCAS) [Str13a] und zum anderen durch Variation des fiktiven Drucks (P_f) durch unterschiedlich hohe isostatische Kompression in Kalk-Natron-Boratgläsern (NCB) während des Kühlens erzielt werden [Str13b].

In einer weiteren Arbeit an den MCAS-Gläsern wurde die Rissinitierung sowie das unterkritische Risswachstum während bzw. nach der Indentation in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit sowie der unterschiedlichen fiktiven Temperatur der Proben untersucht [Str13c]. In wie weit die Umgebungsbedingungen und die somit veränderte Glasoberflächenchemie die Rissentwicklung beeinflusst, wird in einer zusätzlichen Fallstudie anhand von zum Teil stark hygroskopischen Li-Mg-Metaphosphatgläser (LMP) unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen dargestellt. In dieser Arbeit wurde neben dem Risswachstums auch das Phänomen der kapillaren Riss Kondensation in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen aufgenommen und diskutiert [Str13d].

1.3 Inhalt der Arbeit

Die vorliegende Arbeit basiert dabei auf den folgenden eigenständigen Veröffentlichungen, die im Rahmen dieser Dissertation kumulativ zusammengefasst und in den Kontext zu bereits vorhandener Literatur gesetzt werden.

- **[Str12]:**

S. Striepe, N. Da, J. Deubener, I. Wondraczek, „Micromechanical properties of (Na, Zn)-sulfophosphate glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1480-1485.

- **[Str13a]:**

S. Striepe, M. Potuzak, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, „Relaxation kinetics of the micromechanical properties of an aluminosilicate glass“, *Journal of Non-Crystalline Solids* 362 (2013) 40-46.

- **[Str13b]:**

S. Striepe, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, U. Bauer, H. Behrens, M. Potuzak, R.E. Youngman, J.C. Mauro, Y. Yue, “Elastic and micromechanical properties of isostatically compressed soda-lime-borate glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids* 364 (2013) 44-52

- **[Str13c]:**

S. Striepe, J. Deubener, M.M. Smedskjaer, M. Potuzak, “Environmental effects on fatigue of alkaline earth aluminosilicate glass with varying fictive temperature”, *accepted by Journal of Non-Crystalline Solids*, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.005

- **[Str13d]:**

S. Striepe, J. Deubener, „Effect of lithium-to-magnesium ratio in metaphosphate glasses on crack tip condensation and sub-critical crack growth“, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2013) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.063

2. Indentation

2.1 Mechanismen während des Eindrucks

Entsteht ein scharfer Kontakt auf einem flachen Probenstück - wie im Fall eines Eindruckversuchs – bleibt ein Eindruck an der Oberfläche zurück, aus dessen projizierter Fläche die Härte des Materials bestimmt werden kann [Tab51]. Die Härte wird deshalb als Indikator für irreversible Deformationsprozesse angesehen. Allerdings ist dies auch abhängig von den reversiblen Verformungsprozessen, da die Spannungen des Eindrucks zwar in der plastischen Verformungszone konzentriert vorliegen, sich aber dennoch auch in die entfernte elastische Matrix ausstrecken [Law81]. Somit wird die Härte als elastisch-plastischer Parameter angesehen [Mar64]. Neben den plastischen Verformungsprozessen Verdichtung und Scherung stellt die reversible elastische Erholung während des Entlastens der Probe eine wichtige Komponente in der Deformation dar.

2.1.1 Elastische Erholung

Studien an metallischen und nicht-metallischen Werkstoffen konnten zeigen, dass die Kontaktflächen des Indenters auf der Oberfläche vertrauenswürdige Werte bezüglich der Härte erzeugen, während die Tiefe des Eindrucks abweicht [Büc59], [Sti61]. Dabei sind Extreme in der elastischen Erholung z.B. in hoch elastischen Gummis und in „weichen“ Metallen zu beobachten. Während erstere nahezu komplett rückfedern, tritt in letzteren kaum elastische Erholung auf. Spröde Materialien wie Glas oder Keramik liegen zwischen den Extremen, so dass diese Verformungsart einen durchaus wichtigen Parameter bei den Indentationsversuchen darstellt. Die elastische Erholung des Materials während des Entlastens beim Indentationsversuch kann aus einer Kraft-Weg-Kurve (Abb. 2) des Versuchs herausgelesen werden.

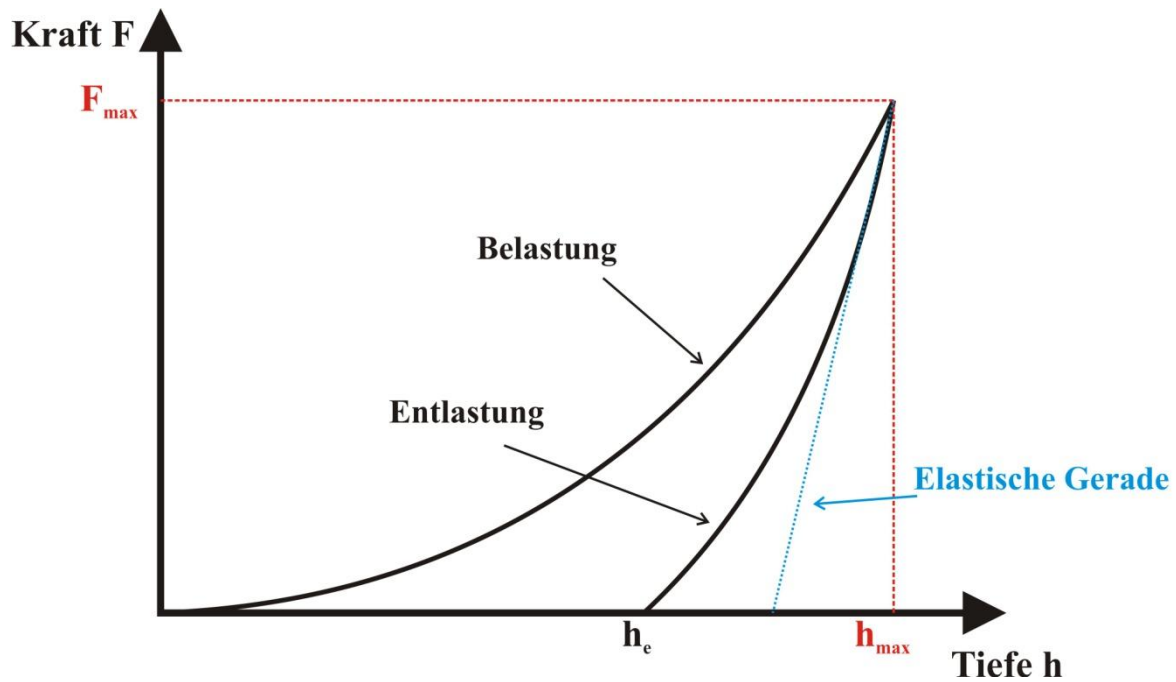


Abbildung 2: Schematische Eindruckkurve beim Eindruckversuch mit maximaler Eindringtiefe h_{max} bei maximaler Kraft F_{max} (rot-gestrichelte Linien) und tatsächlicher Eindrucktiefe h_e nach Entlastung. Die blaue Gerade zeigt die Extrapolation des oberen Teils der Entlastungskurve und repräsentiert die elastische Erholung während der Entlastung

Mit ansteigender Kraft vertieft sich der Eindruck bis die maximale Tiefe h_{max} bei der maximalen Kraft F_{max} erreicht wird. Beim Entlasten der Probe kommt es zu einem Rückgang in der Eindruckstiefe h um bis zu 50% (in Fall von Kieselglas [evtl. Yos05]) in Folge der elastischen Erholung, so dass sich die Eindrucktiefe von h_e einstellt ($h_e < h_{max}$). Durch Extrapolieren des oberen Teils der Entlastungskurve wird die sog. elastische Gerade (blaue Kurve in Abb. 2) erhalten, aus deren Steigung nach der Methode von Oliver & Pharr [Oli92] das Eindringmodul (reduziertes Modul) bestimmt werden kann, welches dem E-Modul proportional ist und den Widerstand eines Materials gegen elastische Verformung charakterisiert.

2.1.2 Verdichtung

Wie Cohen und Roy [Coh61] berichten, kann im Fall der Verdichtung während der Indentation von demselben Mechanismus ausgegangen werden, der bei hydrostatischem Verdichten stattfindet. Eine Abschätzung des Beitrags der Verdichtung relativ zu dem gesamten Deformationsvolumen wurde von mehreren Autoren vorgenommen. Neely & Mackenzie [Nee68] konnten zeigen, dass es beim Tempern unterhalb von der Glasübergangstemperatur T_g zu einer Verkürzung der Eindruckdiagnose kommt, was einer höheren Härte entspricht.

Da plastische Verformungen irreversibel sind und viskoses Fließen erst im Glasübergangsbereich ($T \approx T_g$) beobachtet wird, konnte der relaxierte Anteil der Verdichtung zugeteilt werden [Nee68]. In einem ähnlichen Verfahren konnten Yoshida et al. [Yos01], [Yos05] eine deutlich stärkere Verkleinerung des Eindrucks in Kiesel-Gläsern als in Kalk-Natron-Gläsern aufzeigen und somit einen größeren Anteil an Verdichtung für Kieselglas beweisen, was in der offeneren Struktur (geringere Packungsdichte) begründet liegt. Als Maß für die Verdichtung wurde dabei die Erholung von Eindrücken nach einer Wärmebehandlung (bei $\approx 0,9 T_g$) genommen, was zu einer geringeren Eindruckstiefe führt. Je größer sich die Tiefe des Eindrucks nach der Temperung veränderte, ein desto größerer Anteil an verdichteter Struktur lag in der Glasprobe vor. Die Verdichtung wurde als einer der Verformungsmechanismen bestimmt, der in sämtlichen Glassystemen stattfindet [Yos05]. Der Anteil variiert jedoch stark mit der Packungsdichte des Materials, da dicht gepackte metallische Gläser nur ganz geringe Verdichtung aufweisen [Yos05], während wie bereits erwähnt offene Strukturen fast ausschließlich über Verdichtung verformen.

2.1.3 Scherung

Taylor [Tay49] wies als erster auf die Möglichkeit der plastischen Verformung in (optischen) Gläsern hin. In späteren Arbeiten konnten Peter [Pet70] und später Hagan [Hag79], [Hag80] den Beweis für plastische Deformation anhand von Linien unterhalb von Vickerseindrücken führen, die plastischem Fließen zugeordnet werden konnten (Abb. 3). In der Theorie sollten diese sich im Winkel von 90° schneiden, zeigten aber tatsächlich stumpfere Winkel ($\approx 110^\circ$), was mit dem gleichzeitigen Auftreten von Verdichtung erklärt werden konnte [Hag80]. Bereits Peter [Pet70] setzte den Anteil der Scherung mit den im Glas vorhandenen relativen Anteil an Netzwerkwandlern in Korrelation. Diese Abhängigkeit des Anteils an plastischem Fließen konnte qualitativ an Kiesel- und Kalk-Natron-Silicat Gläsern bestätigt werden [Kur95]. Während sich Kieselglas hauptsächlich über Verdichtung verformt, ist der Anteil an plastischem Fließen in Kalk-Natron-Silicatgläsern deutlich erhöht. Außerdem stellten Kurkjian et al. [Kur95] eine Temperaturabhängigkeit der Scherung fest. Bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff (77 K) traten auch in Kalk-Natron-Silicatgläsern keine Scherlinien auf, da sich die Scherfestigkeit mit sinkender Temperatur zu erhöhen scheint und somit Scherung verhindert wird [Kur95]. Desweiteren ist bei sämtlichen Indentationsversuchen zu beachten, dass eine starke Abhängigkeit der Verformungsmechanismen von der Prüflast

herrscht, so dass der relative Anteil der plastischen Deformation bei demselben Material allein durch Erhöhung der Last größer wird [Yos05].

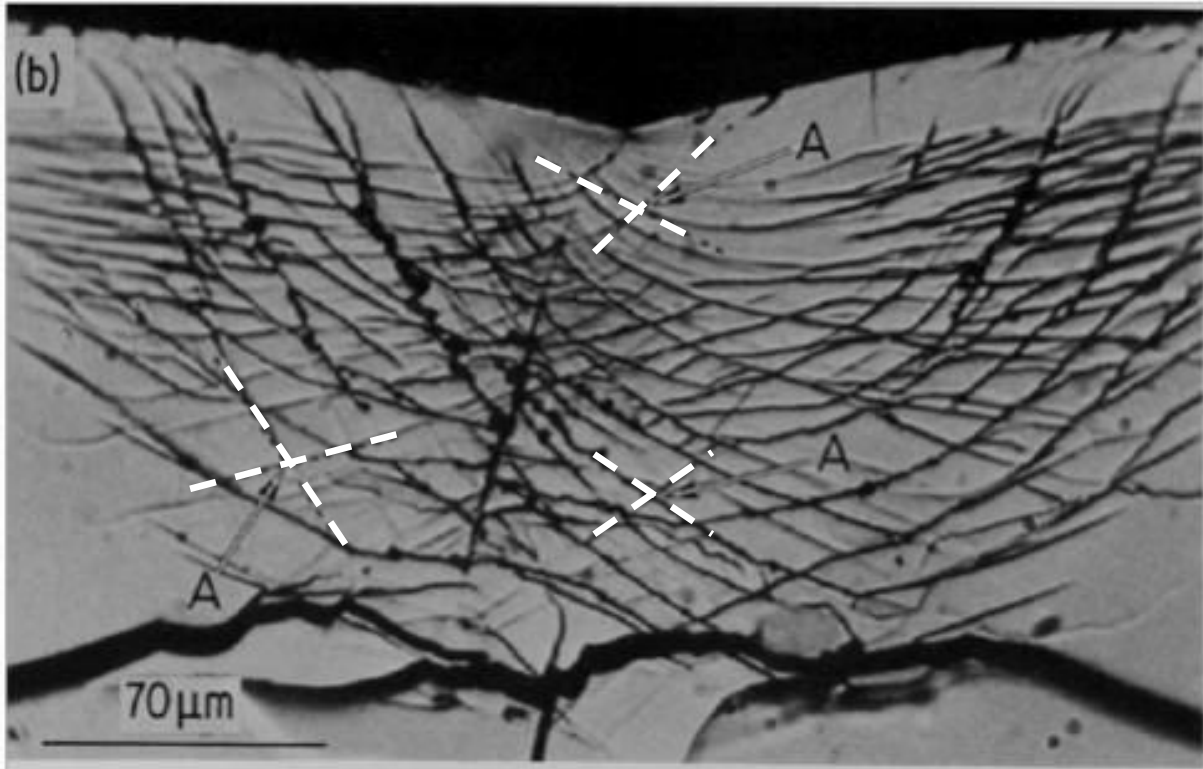


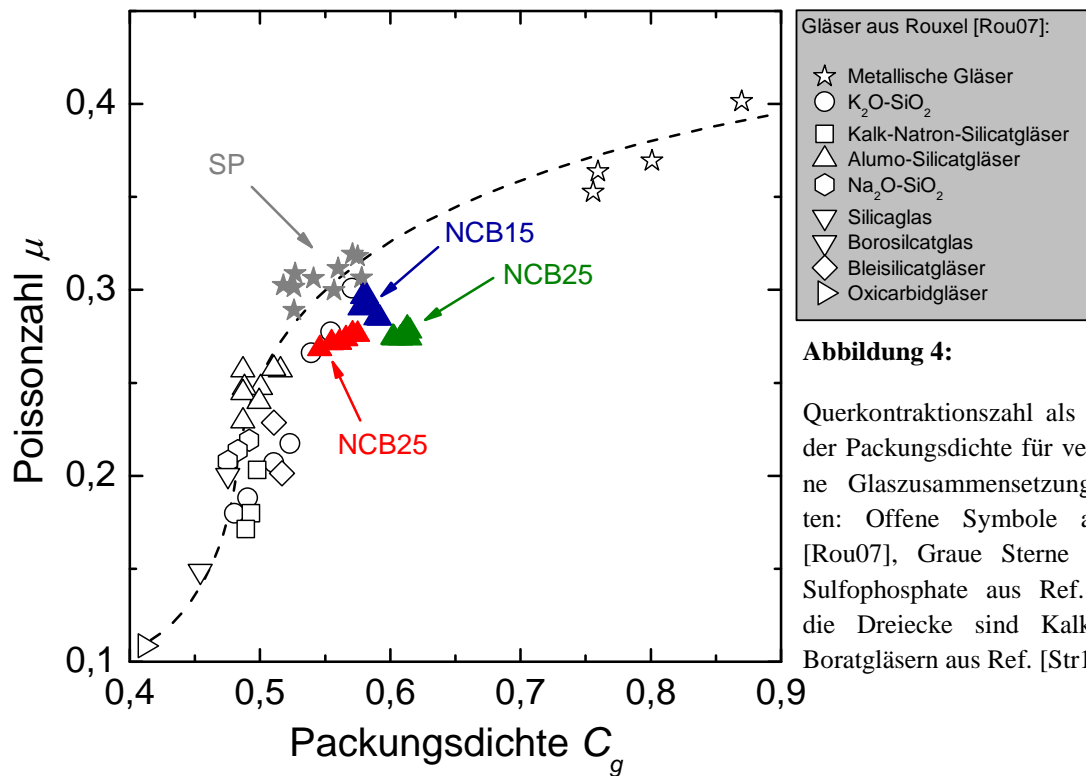
Abbildung 3: Querschnitt eines Vickerseindrucks (100 N) mit Scherlinien aus Hagan [Hag80]. Exemplarisch sind Schnittpunkte der Scherlinien markiert (weiß gestrichelte Linien). Der Winkel am Schnittpunkt beträgt etwa 110°.

2.1.4 Einfluss der Poissonzahl

Für die Art der Verformung des Glases unter einem Indenter spielen unter anderem die elastischen Eigenschaften eine zentrale Rolle. So kann als Indikator für den stattfindenden Verformungsmechanismus die Querkontaktionszahl (Poissonzahl; μ) herangezogen werden [Aro79], [Yos01], [Yos05], [Rou07], [Rou10], die das Verhältnis der relativen Längsdehnung - zur Querkontraktion ($\Delta d/d = \mu \cdot \Delta l/l$) eines Materials bei Anlegen einer äußeren Spannung angibt und somit ein Maß für die Verdichtbarkeit eines Materials widerspiegelt. Die Poissonzahl kann auch direkt aus dem Verhältnis von E-Modul (E) zu Schubmodul (G) berechnet werden

$$\mu = E/2G - 1 \quad (3)$$

Da die Größe der Poissonzahl somit anzeigt, wie stark Längsdehnung und Querkontraktion gekoppelt sind, stellte Rouxel [Rou07] den Zusammenhang zwischen der Querkontraktionszahl und der Packungsdichte für verschiedene Glassysteme auf (Abb. 4)



In Abb. 4 wird gezeigt, dass die Querkontraktionszahl mit steigender Packungsdichte zunimmt, wobei der Anstieg nicht monoton stattfindet, sondern einen komplexen sigmoidalen Trend aufweist. Der Trend wird durch die experimentellen Daten der Sulfophosphatgläser [Str12] sowie der Kalk-Natron-Boratgläser [Str13b] unterstützt, nur die Abweichungen vor allem bei den Glasreihen NCB15 und NCB25 liegen etwas unterhalb der Erwartungen (blaue und grüne Dreiecke). Dennoch zeigt sich auch bei diesen Proben eine generelle Zunahme in der Poissonzahl mit steigender Packungsdichte, so dass die dichter gepackten Glasstrukturen unter Druck weniger verdichten.

In Anlehnung an Abb. 4 konnten Yoshida et al. [Yos05] eine Korrelation zwischen dem Anteil an Verdichtung und der Querkontraktionszahl finden, wobei Gläser mit hoher Querkontraktionszahl (entspricht hoher Packungsdichte) sehr gering verdichten (Abb. 5).

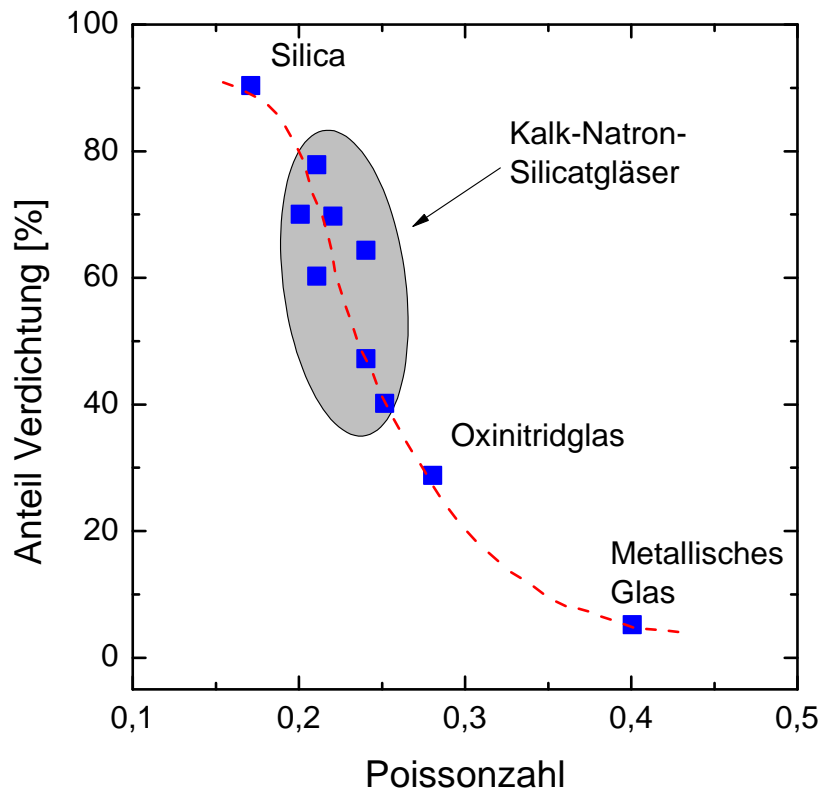


Abbildung 5:

Anteil an Verdichtung als Funktion der Poissonzahl für verschiedene Glassysteme verändert nach Yoshida et al. [Yos05].

Die strukturelle und damit einhergehende elastische Veränderung der Gläser (z.B. in der Querkontraktionszahl) führt zu unterschiedlichen Reaktionen bzw. Verformungsmechanismen während der Eindrucksversuche in Abhängigkeit vom Packungsgrad. So reagieren Gläser mit niedriger Poissonzahl wie Kieselglas ($\mu = 0,16$) überwiegend über Verdichtung auf die aufgebrachte Last, während der Anteil an plastischem Fließen – wie von Keramiken und Metallen bekannt – mit zunehmender Poissonzahl ansteigt bis in dicht gepackten metallischen Gläsern kaum Verdichtungsprozesse stattfinden können, was schematisch in Abb. 6 dargestellt ist.

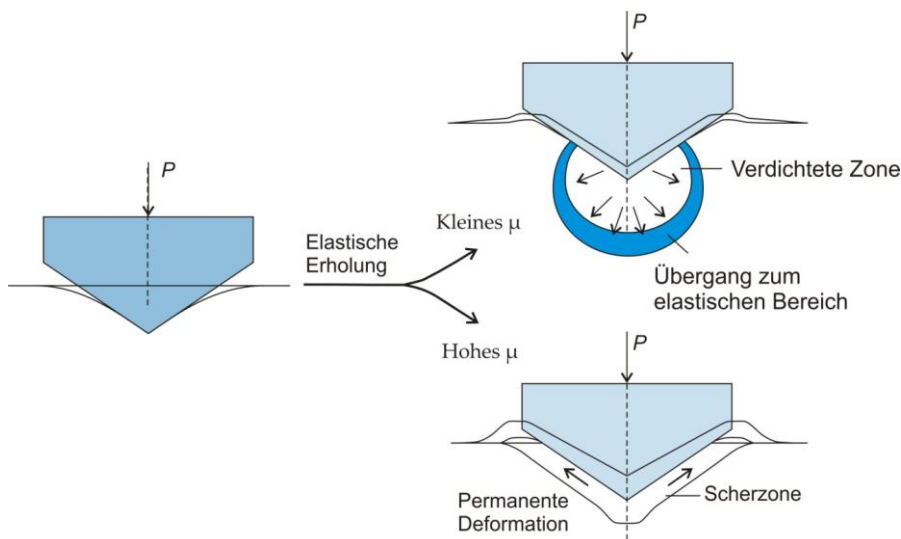


Abbildung 6:

Schematische Darstellung der Deformationsmechanismen während eines Eindrucksversuchs nach Rouxel et al. [Rou10]. Niedriges μ führt zu einer Verdichtungszone unterhalb des Eindrucks, hohes μ zu einer deformierten Scherzone mit pile-up.

Anhand von Indentationen konnte u.a. Ernsberger [Ern68] an Änderungen im Brechungsindex zeigen, dass Verdichtungsprozesse in Kieselglas während der Belastung stattfinden. Dabei entsteht eine verdichtete Zone unterhalb des Indentereindrucks. Dem gegenüber konnten u.a. Kurkjian et al. [Kur95] den Beweis für das Auftreten von Scherlinien und Aufwölbungen (englisch: pile-up) im unmittelbaren Bereich des Indentereindrucks liefern. Die direkte Verknüpfung zum Packungsgrad der Gläser konnten in neueren Arbeiten Rouxel et al. [Rou10] und Yoshida et al. [Yos05] herstellen. Die zahlreichen Glassysteme zwischen den beiden Extremen verformen aus einer komplexen Kombination aus beiden Prozessen.

2.2 Vickershärte

2.2.1 Berechnung der Vickershärte

Wie aus Kap.2.1 hervorgeht ist die Härte eine komplexe Kombination aus elastischer und inelastischer Verformung. Der elastische Anteil kann beispielsweise mit dem E-Modul beschrieben werden, der seinerseits ein Maß für die Bindungsstärke U_0 darstellt, wie von Rouxel [Rou07] erläutert. Anhand von Kieselglas und Floatglas, die trotz unterschiedlicher Dichte sehr ähnliche E-Moduli von ca. 72 GPa aufweisen, konnte gezeigt werden, dass die Bindungsstärke das E-Modul maßgeblich beeinflusst, da im vollvernetzten SiO_2 -Netzwerk ausschließlich starke Si-O-Bindungen vorliegen, während das Floatglasnetzwerk durch Netzwerkwandler (z.B. Na_2O) und den daraus resultierenden Nichtbrückensauerstoffen geschwächte Bindungen aufweist, weil $U_{0_{\text{Si-O}}} > U_{0_{\text{Ca-O}}} > U_{0_{\text{Na-O}}}$ gilt [Rou07]. Aufgrund des in der Härte enthaltenen elastischen Anteils, vermuteten Yamane & Mackenzie [Yam74] eine Proportionalität beider Parameter zueinander. Ausgehend von elastischen Konstanten kann somit unter Berücksichtigung der Bindungsstärke eine theoretische Härte berechnet werden [Yam74]. Die mechanische Reaktion eines Glases bestehend aus den drei erläuterten Verformungsmechanismen während eines Indentationsversuchs (\rightarrow Kap.2.1) wird zur theoretischen Berechnung der Härte durch die drei Widerstände R_e (Elastizität), R_p (plastisches Fließen) und R_v (Verdichtung) beschrieben [Yam74]. Diese verhalten sich in verschiedener Weise proportional zu den elastischen Konstanten Schubmodul und Kompressionsmodul (G bzw. K) und einem relativen Faktor für die Bindungsstärke α (bezogen auf die Si-O-Bindungsstärke). Die elastische Verformung kann dabei mit dem Kompressionsmodul K in Relation gesetzt werden, da die Deformation durch Kompression (wenn auch nicht hydrostatisch) verursacht wird (Gl. 4).

$$R_e \propto K \quad (4)$$

Für den Fall des irreversiblen plastischen Fließens, das durch Scherspannungen hervorgerufen wird, ist zum einen das Schubmodul G zum anderen aber auch wahrscheinlich das Aufbrechen von Bindungen notwendig. Daraus ergibt sich der Widerstand gegen plastische Verformung R_p , der als Kombination zwischen Schubmodul G und einem Term α , der eine mittlere Bindungsstärke darstellt, beschrieben werden kann:

$$R_p \propto \alpha G \quad (5)$$

Der Mechanismus der Verdichtung ist weitaus komplexer, da dieser Prozess sowohl durch Kompression als auch durch Scherung verursacht wird und zusätzlich das Aufbrechen von Bindungen, in Abhängigkeit von den Bindungsstärken der Komponenten, benötigt. Der Widerstand gegen Verdichtung kann daher beschrieben werden als:

$$R_v \propto (\alpha GK)^{1/2} \quad (6)$$

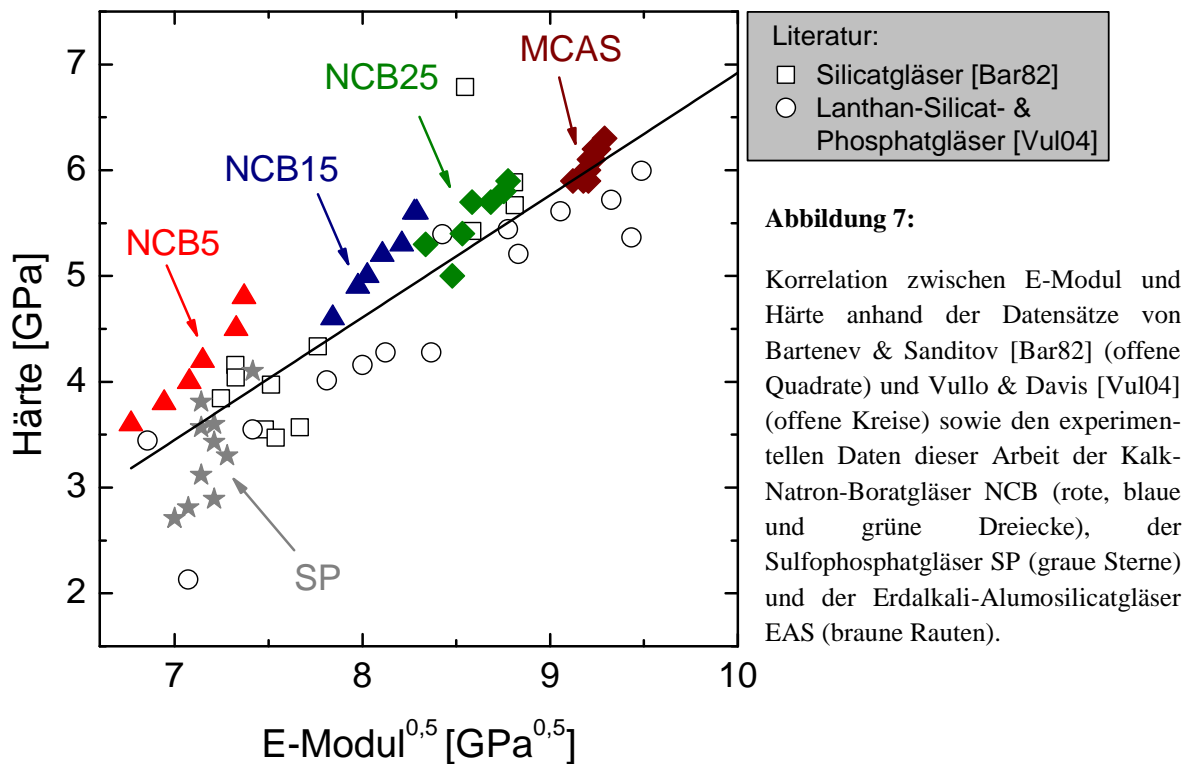
Nach Yamane & Mackenzie [Yam74] setzt sich die Härte aus der Summe der Beträge der drei Widerstandsarten (und einer Konstanten) zusammen

$$H_V \propto R_{tot} = (R_e R_p R_v)^{1/3} \quad (7)$$

so dass durch Einsetzen von Gl. 4, 5 und 6 in Gl. 7 folgendes gilt

$$H_V \propto \left(K * \alpha G * (\alpha GK)^{1/2} \right)^{1/3} \propto (\alpha GK)^{1/2} . \quad (8)$$

Berechnete und experimentell bestimmte Vickershärten für verschiedene bi- und ternäre silicatische Glassysteme konnten direkt miteinander korreliert werden und bestätigen die Abhängigkeit der Härte von der Bindungsstärke [Yam74], was ein vermutetes proportionales Verhalten zwischen E-Modul und Härte bekräftigt. In ihrer Arbeit zeigten Bartenev & Sanditov [Bar82] bereits eine direkte Korrelation zwischen Festigkeit und Härte in Multikomponenten-Silicatgläsern. Die aus der Festigkeit berechneten E-Moduli zeigten eine Korrelation mit der Härte, ebenso wie in einer späteren Arbeit eine ähnliche Korrelation über einen großen Bereich verschiedener Glassysteme (Lanthan-Silicatgläser und Phosphatgläser) bestätigt werden konnte [Vul04]. Aus dem Exponenten der elastischen Konstanten Gl. 8 geht allerdings eine Proportionalität zwischen Härte und E-Modul von 0,5 hervor, was durch eine entsprechende Auftragung von experimentellen Daten von [Bar82] und [Vul04] der Härte- und E-Moduli bestätigt wird (Abb. 7). Die in der vorliegenden Arbeit experimentell beobachteten Daten aus Ultraschallmessungen (E-Modul) und Vickers-Indentationsversuche (Härte) [Str12, Str13a, Str13b] stimmen mit der Korrelation aus den Literaturdaten überein, wie Abbildung 7 zeigt.



2.2.2 Abhängigkeit von Bindung, fiktiver Temperatur und fiktiven Druck

Experimentell wird die Härte durch Indentationsversuche bestimmt und in Abhängigkeit von der Geometrie des Prüfkörpers und der aufgetragenen Kraft berechnet nach

$$H = \frac{P}{a^2 \alpha_0} \quad (9)$$

mit P = aufgetragene Kraft [N], a = Halbdiaagonale des Eindrucks [μm] und α_0 = geometrischer Faktor des Eindringkörpers (für Vickersdiamant gilt: $\alpha_0 = 2,157$). Im Fall der SP-Gläser nimmt diese mit steigendem Sulfatanteil systematisch ab, da die Sulfationen isoliert vorliegen und nicht am Aufbau des Netzwerks beteiligt sind [Ark85], [Mam87], [Mam96], [Da11]. Die Abnahme der P-O-P-Bindungsanteile infolge des mit dem Sulfateinbau verbundenen Übergangs von kovalent zu immer stärker ionischen gebundenem Glas führt zu einer direkten Bindungsschwächung und somit zu einem kontinuierlichen Abfall in E-Modul und Vickershärte [Str12]. Analog dazu kann der Vergleich Floatglas-Kieselglas den Einfluß der Bindungsstärke auf die Vickershärte aufzeigen, die von 5,4 GPa (Floatglas) auf 6,2 GPa (Kieselglas) bei konstanter Last ($P = 49 \text{ N}$) ansteigt [Seh99].

Obwohl die Bindungsart in dem analysierten Erdalkali-Alumo-Silicatglas (MCAS) unverändert bleibt, steigen E-Modul und Härte in Folge von unterschiedlich langer Temperung linear an (Abb. 7). Die initiale fiktive Temperatur (T_f), welche die Einfriertemperatur des Glases beschreibt, bei der sich die physikalischen Eigenschaften sprunghaft ändern [Var06], wird durch Tempern bei $0,92 T_g$ um bis zu 130 K reduziert, was zu einer Erhöhung der Dichte infolge der Relaxation führt [Str13a]. Als Folge der ansteigenden Dichte nimmt der Widerstand gegen uniaxiale elastische Deformation zu, weshalb das E-Modul des Glases um 3% ansteigt [Str13a]. Parallel zu dieser Entwicklung verhält sich die Änderung in dem Widerstand gegen die inelastische Deformation unter scharfem Kontakt. Diese Ergebnisse sind konform mit Beobachtungen aus früheren Arbeiten. Ein Anstieg der elastischen Moduli mit abfallender, fiktiver Temperatur konnte bereits mit einer Kompaktion des Netzwerks in Korrelation gesetzt werden [Sto37], [Var06], [Lon08]. An Alkali-Alumo-Silicatgläsern konnten Smedskjaer et al. [Sme10a] einen Anstieg in Vickershärte mit steigender Temperzeit und sinkender fiktiver Temperatur zeigen. Über molekular-dynamische Simulationen konnten Ito & Taniguchi [Ito04] eine Abnahme der Netzwerkkonnektivität in Kalk-Natron-Silicatgläsern bei ansteigender Kühlrate (hoher T_f) zeigen, was vermutlich mit der Abnahme der Si-O-Si Bindungswinkel einhergeht. Die Änderung des Bindungswinkels hat eine Abnahme sowohl im E-Modul als auch in der Vickershärte zur Folge. Der beobachtete Anstieg im E-Modul kann also auf die gesamte Kompaktion der Netzwerkstruktur während der Temperung bzw. des Relaxationsprozesses zurückgeführt werden, welche den Widerstand gegen Spannungen erhöht [Sto37], [Lon08]. Die physikalische Erklärung für den Anstieg in Vickershärte ist aufgrund der zwei stattfindenden Verformungsmechanismen (Verdichtung und Scherung) während des Eindrucks sehr komplex. In diesem Fall kann die *Constraints*-Theorie herangezogen werden, mit der die Freiheitsgrade pro Atom bzw. Volumeneinheit errechnet werden können [Sme10b], [Sme10c], [Sme11]. Da bekannt ist, dass die Härte mit abnehmender Zahl an Freiheitsgraden zunimmt, kann angenommen werden, dass ein Abfall der fiktiven Temperatur sowohl zu einer Bindungsverkürzung als auch zu einer Erniedrigung der Freiheitsgrade pro Volumen führt.

Ähnlich wie der Einfluss der fiktiven Temperatur verhält sich die Entwicklung von E-Modul und Härte bei Kompression. Die unterschiedlich stark komprimierten Gläser der NCB-Reihen zeigen aufgrund der isostatischen Kompression eine systematische Zunahme von Dichte und Packungsdichte. Cohen & Roy [Coh61] fanden bereits ansteigende Werte für Dichte und Doppelbrechungsindex unter hohem hydrostatischen Druck, die nach Abschrecken unverändert hoch erhalten bleiben. Die Änderung dieser Eigenschaften indiziert eine Änderung des

Packungsgrades der Tetraeder-Bausteine in der Glasstruktur [Coh61]. Kompression in borhaltigen Gläsern führt unmittelbar zu Druck-induzierter Dichteänderungen, die zudem mit dem Koordinationswechsel von B^{III} (3-fach koordiniertes B) zu B^{IV} (4-fach koordiniertes B) verbunden ist [Won07], [Wu09]. Diese Veränderung der Struktur (Dichte, Packungsdichte) hat wie auch im Fall der MCAS-Gläser einen starken Einfluss auf die mikromechanischen Eigenschaften wie die Veränderung des E-Moduls als Funktion der Dichte zeigt (Abb. 7). Der Anstieg in den elastischen Eigenschaften kann wie Zheng et al. [Zhe12] zeigen auf die Abnahme an B^{III} -Einheiten zurückgeführt werden, die zu einer Erniedrigung der Elastizität im Vergleich zu B^{IV} führen. Sowohl die Druck-induzierte Konversion von B^{III} zu B^{IV} -Einheiten als auch der Anstieg in Dichte/Packungsdichte korreliert linear mit der Zunahme in den elastischen Konstanten [Str13b]. Als weitere Konsequenz aus der Konversion $B^{III} \rightarrow B^{IV}$ resultiert ein linearer Anstieg der Härte mit isostatischer Kompression (Abb. 8).

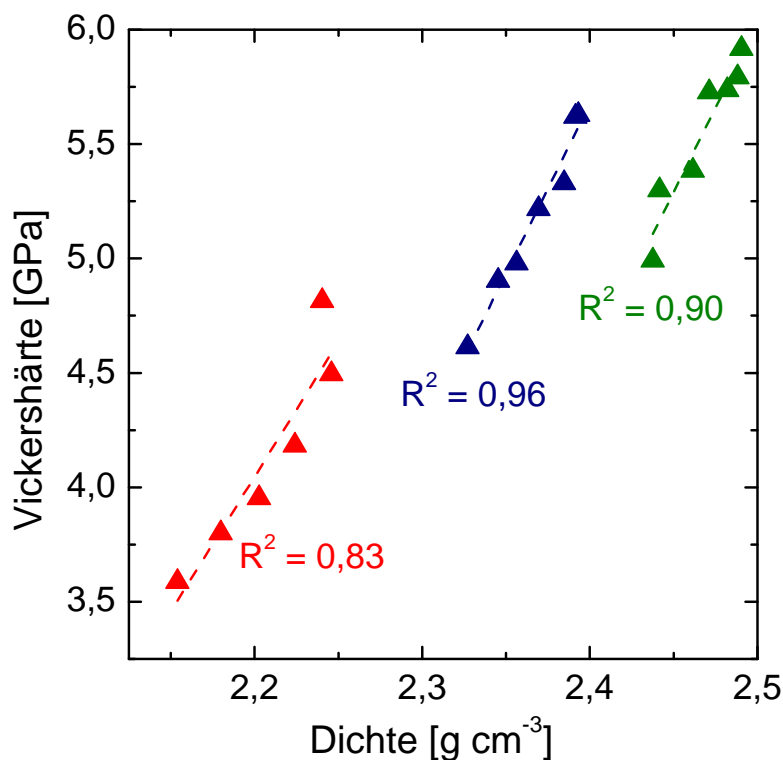


Abbildung 8:

Vickershärte als Funktion der Dichte für die Serien der komprimierten Kalk-Natron-Boratgläser NCB5 (rot), NCB15 (blau) und NCB25 (grün).

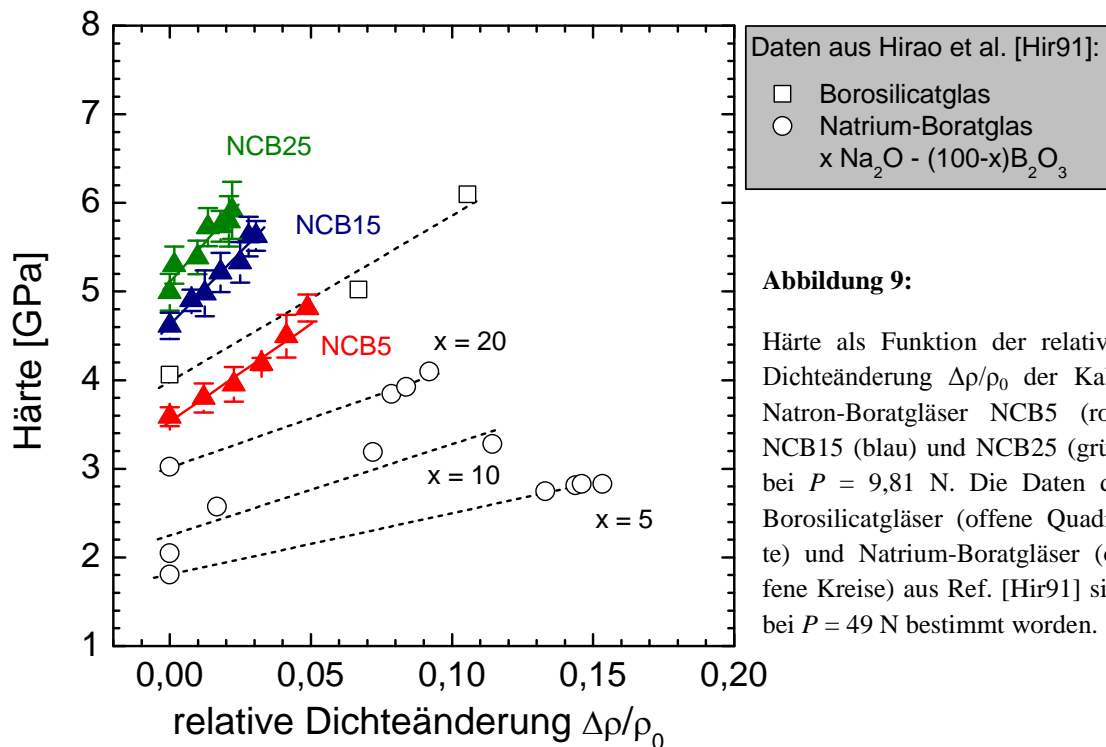
Ähnlich wie bei der Änderung der fiktiven Temperatur kann diese Veränderung anhand der Verringerung von Freiheitsgraden erklärt werden. Die höhere Anzahl an B^{IV} -Einheiten führt zu einer stärkeren Netzwerkkonnektivität und somit stärkeren Bindungen, die die ansteigende Resistenz gegen permanente Deformation erklären kann. Aus theoretischen Berechnungen der

Härte aus der Freiheitsgradtheorie konnten Smedskjaer et al. [Sme10c] jedoch zeigen, dass die Änderung der Borspeziation alleine nicht ausreicht um die Härteänderung zu erklären, so dass von zusätzlichen Effekten wie beispielsweise einer Verkürzung der Koordinationslängen zwischen Netzwerkwanler und Sauerstoff [Wu09] durch die Kompression ausgegangen werden muss.

Unabhängig von den druck-induzierten Änderungen zeigen die elastischen Moduli und die Vickershärte eine kompositionelle Abhängigkeit in der Form eines Anstiegs mit steigendem Gehalt des Netzwerkwandlers Na_2O (Abb. 7 & 8). Das eingebaute Na_2O führt zu einer Umstrukturierung des Netzwerks und zu einer Ausbildung von „initialen“ BO_4 -Struktureinheiten, was als Borsäureanomalie bezeichnet wird [Bra85]. Die Konversion in B^{IV} -Einheiten findet dabei bis zu einem Wandleranteil von 40 mol% statt [Bra85] und führt unmittelbar zu einer Erhöhung der Brückensauerstoffe und einem rigideren Netzwerk. Bezogen auf die erwähnten Freiheitsgrade führt der Koordinationswechsel von Bor als Reaktion auf den Eintrag von Na_2O zu einer Erhöhung der Einschränkungen pro Atombindung und kann somit den Anstieg an elastischen Konstanten und auch der Härte mit ansteigendem Na_2O -Gehalt erklären [Str13b].

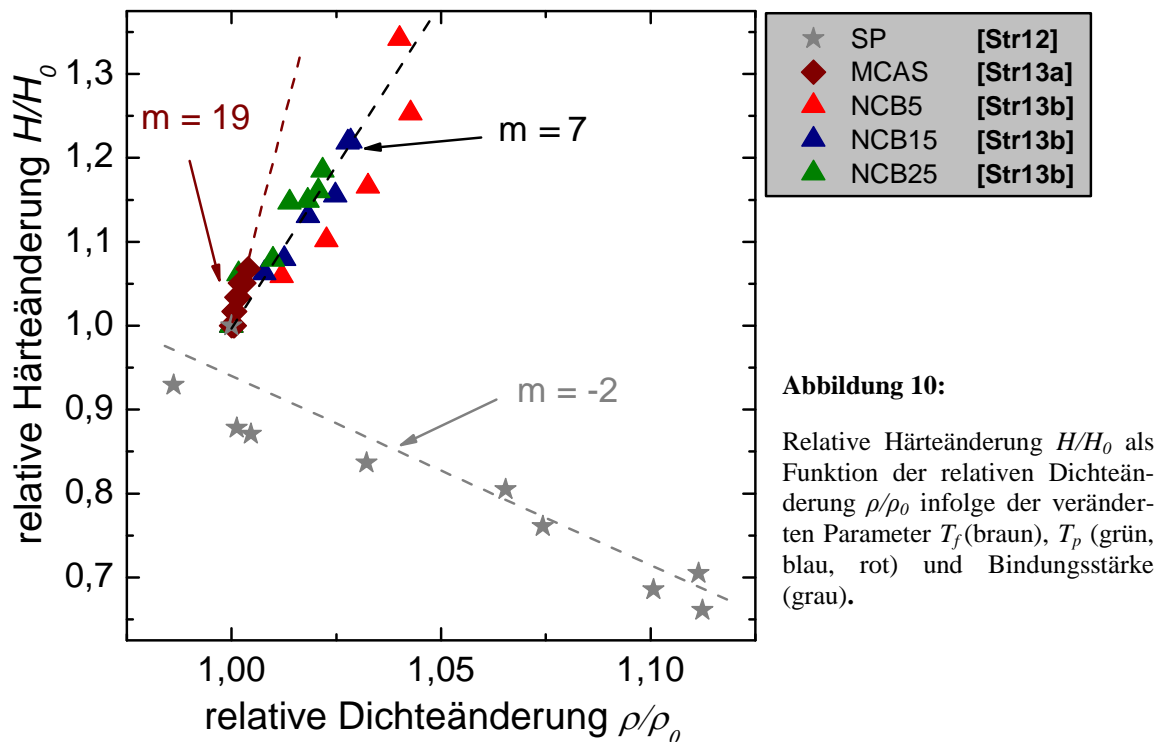
Eine Änderung des Na_2O -Gehalts führt außerdem zu einer verminderten Rate der Härteänderung mit der Kompression (dH/dp). Durch die Borsäureanomalie nimmt der initiale Anteil an B^{IV} -koordinierter Spezies mit steigendem Na_2O zu (bis zu 40 mol% Na_2O), weshalb während der isostatischen Kompression weniger B^{III} zur Konvertierung verfügbar ist, was neben der Verdichtung der Struktur einen erheblichen Anteil zum Härteanstieg beisteuert. Dieser Anteil wird bei Gläsern mit höherem Na_2O minimiert. In Übereinstimmung dazu konnte eine starke negative Korrelation der Rate dH/dp mit der Konzentration an initialem vierfach koordiniertem Bor [BO_4] in den Gläsern bei 0,1 MPa festgestellt werden [Str13b].

In der Arbeit von Hirao et al. [Hir91] wurde bereits der Einfluss von Kompression auf mikromechanische Eigenschaften in Borat- und Borosilicatgläsern gezeigt (Abb. 9).



Aufgrund der mit der Kompression einhergehenden Dichteänderung, sind die gemessenen Härtewerte als Funktion der relativen Dichteänderung $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ aufgetragen, wobei ρ die Dichte des komprimierten Glases darstellt und ρ_0 die Dichte bei Umgebungsdruck ($= 0,1$ MPa) ist (Abb. 9). Im Vergleich zu den Natrium-Borat- und Borosilicatgläsern [Hir91] zeigen die NCB-Gläser deutlich höhere Härten bei Umgebungsdruck und auch eine größere Steigung der Härte mit der relativen Dichteänderung. Es wird angenommen, dass dieser stärkere Anstieg in der Reihe Natrium-Borat zu Borosilicat zu Kalk-Natron-Boratgläsern mit dem Anstieg in der Packungsdichte und der Querkontraktionszahl korreliert [Str13b].

Generell haben alle drei Parameter einen deutlichen Einfluss auf die Härte. Abb. 10 zeigt die relative Härteänderung bezogen auf einen Ausgangszustand, der wie folgt definiert ist: im Fall der thermischen Vorgeschichte dient das Glas mit der höchsten fiktiven Temperatur als Referenz, bei der isostatischen Kompression ist jeweils das unkomprimierte Glas jeder Reihe Normierungsbasis und im Fall der SP-Reihe entspricht die Härte des schwefelfreien Glases H_0 .



Eine Strukturverdichtung hat dabei im Fall der Glasvorgeschichte (Druck und Temperatur) einen positiven Effekt auf die Bindungsstärke, sodass die Härte relativ zum Bezugsglas ansteigt. Mit einem Anstieg von etwa 19% pro 1% Dichtezunahme (entspricht der Steigung der Geraden $m = 19$) hat die thermische Vorgeschichte den größten Einfluss auf die Härte. Im Vergleich nimmt die Härte durch isostatische Kompression nur um ungefähr 7% ($m = 7$) bei gleichem Dichteanstieg zu. Die durch die Bindungsänderung von kovalent zu ionisch bewirkte Bindungsschwächung drückt sich in der SP-Reihe durch einen gegensätzlichen Verlauf der relativen Härte aus. Diese nimmt in der SP-Reihe deutlich um ungefähr 30% ab, wenn die Dichte infolge des Sulfateinbaus um 10% ansteigt ($m = -3$).

2.2.3 Lastabhängigkeit der Härte

Vor allem die aus Gl. 9 hervorgehende Lastabhängigkeit der Härte - der sogenannte indentation size effect (ISE), bei dem die Härte bei kleinen Prüfkraften deutlich höhere Werte zeigt und mit zunehmender Prüflast exponentiell abfällt - ist in der Literatur kontrovers diskutiert worden. Eine direkte Vergleichbarkeit von Härtewerten, die bei kleinen Prüfkraften ermittelt wurden ist aufgrund des ISE nicht gegeben wie Bernhardt [Ber41] in Metall zeigen konnte und was später auch auf den Werkstoff Glas ausgeweitet wurde [Hir87], [Str12],

[Str13a], [Str13b] (z.B. Abbildung 11). Bernhard [Ber41] erklärt den Energieverbrauch zur Kreation einer neuen Oberfläche wie es beim Indentereindruck stattfindet als Ursache für den ISE, da der Energieverbrauch im Vergleich zur aufgebrachten Energie bei kleinen Kräften relativ höher ist, während er bei hohen Kräften als vernachlässigbar angesehen werden kann.

Neben der plastischen Verformung kommt es während bzw. nach dem Eindruck auch zu einer elastischen Rückfederung des Materials, wobei sich die Eindruckstiefe verringert, was durch den geraden Verlauf einer Entlastungskurve angezeigt wird. Die elastische Erholung ist ein materialspezifisch konstanter Anteil und wird demnach auch als einer der möglichen Ursachen für den ISE angesehen [Tat45], [Hir87]. Eine weitere Erklärung lieferten Swain & Wittling [Swa96] mit der Entstehung von Mikrorissen. Diese entstehen ab einer materialspezifischen kritischen Kraft und verringern den Widerstand gegen Deformation. Dies führt zu einem tieferen Eindringen des Prüfkörpers und somit zu einer kleineren Härte bei größeren Kräften.

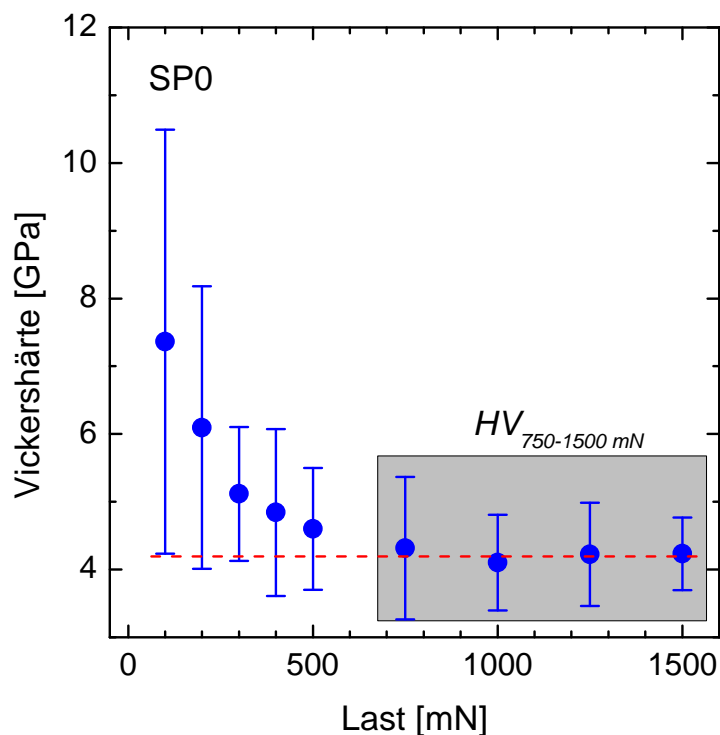


Abbildung 11:

Indentation Size Effekt (ISE) des sulfatfreien Glases SP0. Konstante Werte für die Vickershärte werden ab einer Last von 750 mN erreicht (angedeutet durch die gestrichelten Linien), weshalb die Vickershärte aus dem Mittelwert der Messungen bei 750 – 1500 mN für jedes Glas berechnet wird [Str12].

Ebenso könnten Restspannungen an der Oberfläche durch Präparation wie Schleifen und Polieren einen Effekt auf die Eindringtiefe speziell bei kleinen Kräften haben [Gon01]. In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Eindrücke zur Bestimmung der Härte bei $P = 9,81 \text{ N}$ durchgeführt um außerhalb des ISE die Härtebestimmung durchführen zu können. Im Fall der

SP-Gläser konnte die Härte aufgrund massiver Beschädigung der Probe bei hohen Kräften lediglich bei $P = 750 - 1500$ mN bestimmt werden. Wie Abb. 11 zeigt, ist für dieses Glassystem auch bei diesen Kräften eine Lastunabhängigkeit der Härte erreicht.

3. Bruch

Um einen Riss zu erzeugen muss an der Spitze eines Defekts im Material eine kritische Spannungsüberhöhung K_c erreicht werden, bei der der spontane Bruch des Materials einsetzt. Diese Materialeigenschaft wird auch als Risszähigkeit (englisch: fracture toughness) bezeichnet. Aus dieser leiten sich weiter bruchmechanischen Charakterisierungsgrößen wie die Sprödigkeit B (englisch: brittleness) ab. Eine weitere Möglichkeit das Bruchverhalten zu beschreiben bietet der Bruchwiderstand CR (englisch: crack resistance), der eine kritische Kraft zur Initiierung von Rissen angibt. Zur Berechnung der Parameter K_c und B aus Indentationsversuchen wird häufig auf die Risslänge und die Eindrucksgröße zurückgegriffen. Abb. 12 zeigt eine schematische Zeichnung eines Eindrucks nach Indentation mit Bildung von Radialrissen.

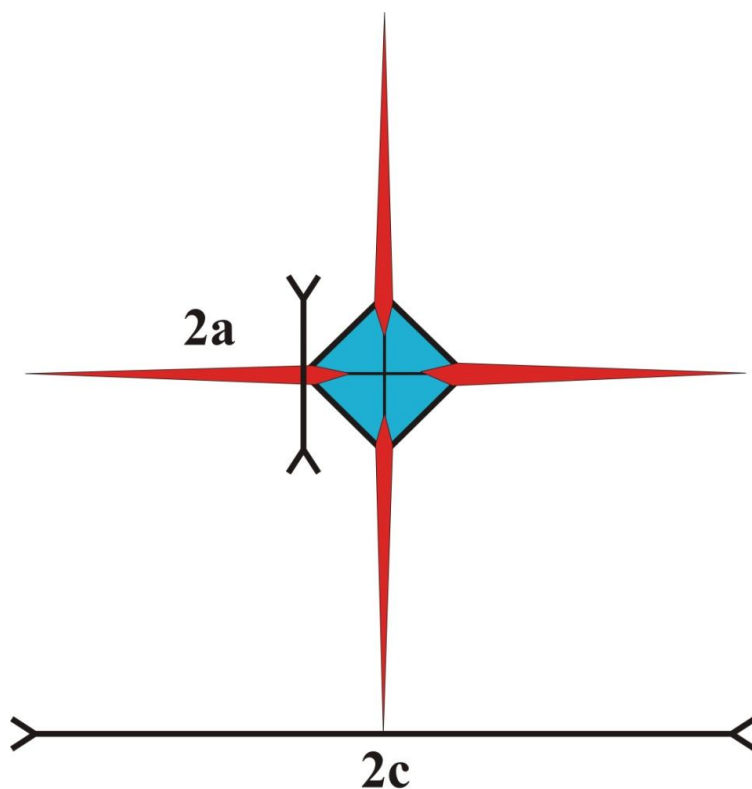


Abbildung 12:

Schematische Zeichnung eines Vickers Eindrucks mit der Eindrucksdiagonalen $2a$ und den Radialrissen mit der Länge C , gemessen von Rissspitze bis zum Eindrucks-mittelpunkt aus [Str13c].

3.1 Bruchwiderstand

Neben den Materialkenngrößen Risszähigkeit und Sprödigkeit stellt der Bruchwiderstand eher eine statistische Größe dar. Diese gibt die Kraft an, die benötigt wird um Risse zu initiieren und somit großen Aufschluss über das Bruchverhalten von Gläsern. Die Methode wurde von

Wada et al. [Wad74] vorgestellt und basiert auf der steigenden Wahrscheinlichkeit Risse zu erzeugen, wenn die Prüfkraft erhöht wird. Zur Bestimmung des Bruchwiderstands werden die durch das Eindringen entstehenden Radialrisse, von denen pro Eindruck maximal vier auftreten können - jede Eindrucksecke kann der Startpunkt für einen Radialriss darstellen - bei jeder Kraft ausgezählt. Die Kraft bei der im Mittel zwei von den vier möglichen Rissen entstehen, was einer Rissinitiiierungswahrscheinlichkeit von 50% entspricht, wird als Bruchwiderstand definiert [Wad74] wie in Abbildung 13 nach Kato et al. [Kat10] gezeigt ist.

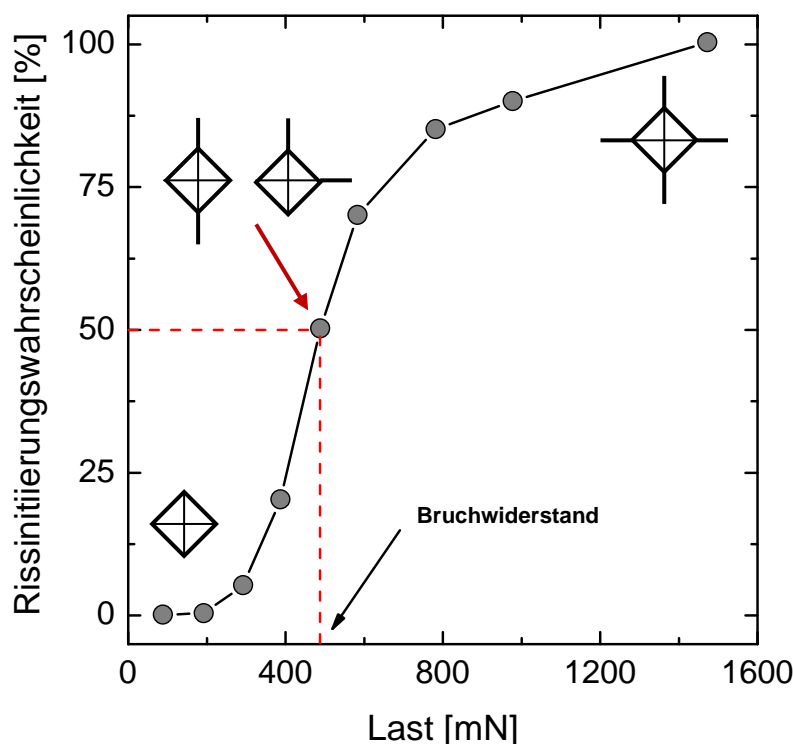


Abbildung 13:

Rissinitiiierungswahrscheinlichkeit als Funktion der aufgebrachten Kraft nach Kato et al. [Kat10]. Mit steigender Kraft erhöht sich die Anzahl der Radialrisse und somit die Rissinitiiierungswahrscheinlichkeit. Bei 50% Rissinitiiierung kann der Bruchwiderstand an der Abszisse abgelesen werden.

Eine detaillierte Studie von Kato et al. [Kat10] an verschiedenen Silicatgläsern konnte zeigen, dass der Bruchwiderstand keine klare Korrelation mit der Härte, der Risszähigkeit und der Sprödigkeit zeigt. Besonders die nicht vorhandene Korrelation mit der Sprödigkeit ist bemerkenswert, da sie als mögliches Maß für die Entstehung von Rissen vorgeschlagen wurde. Demgegenüber konnten Kato et al. [Kat10] einen Zusammenhang zwischen der Verdichtung und der Rissinitiiierungswahrscheinlichkeit aufstellen. Stark verdichtende Gläser wie Kieselglas zeigten einen hohen Bruchwiderstand aufgrund ihrer offenen Struktur. Besonders stark tritt die Abhängigkeit der Rissinitiiierung von der Verdichtungsmöglichkeit der Glastruktur in der Reihe der komprimierten Gläser hervor. Aufgrund der isostatischen Vorverdichtung und

der damit einhergehenden dichteren Packung steht weniger Raum für weitere Verdichtung zur Verfügung, so dass die Kraft zur Ausbildung von Radialrissen trotz gleicher Glaschemie deutlich erniedrigt wird (Abb. 14a). Allerdings ist die Verdichtung nicht allein Ursache für die Höhe des Bruchwiderstands. Im Fall der NCB-Reihe tritt daneben eine starke Abhängigkeit der Rissinitiierung von der Glaschemie auf [Str13b]. Im Zuge des erhöhten Anteils an B^{IV} nimmt die Rissinitiierungswahrscheinlichkeit mit steigendem Na_2O -Gehalt bei konstanter Kraft deutlich zu (Abb. 14b).

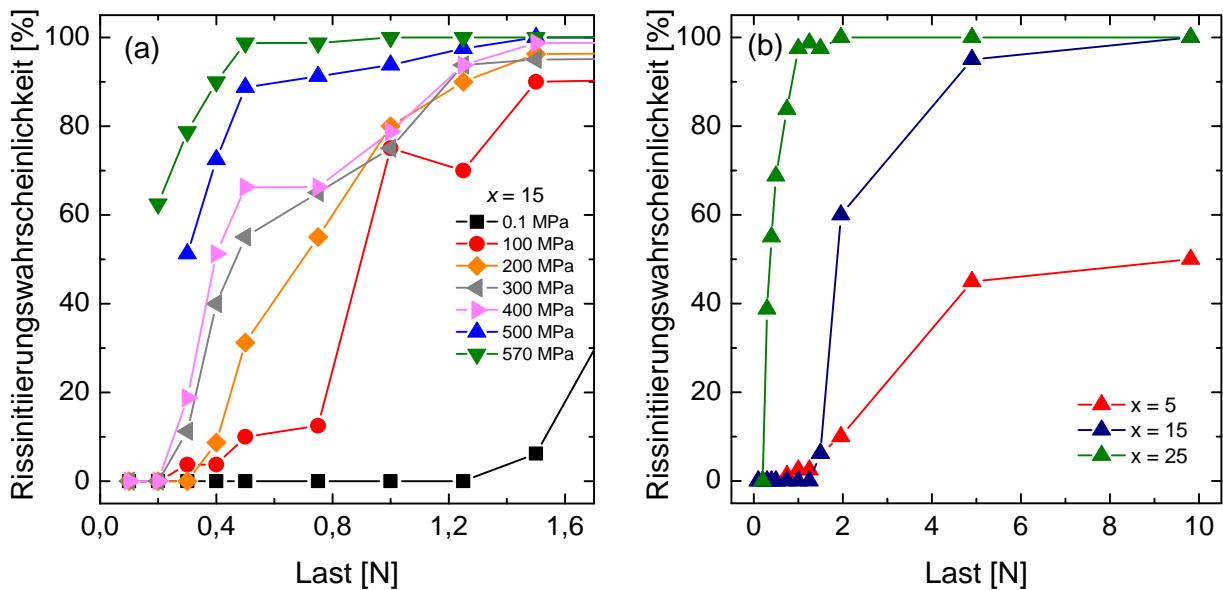


Abbildung 14: Rissinitiierungswahrscheinlichkeit als Funktion der aufgetragenen Last für Gläser der Serie NCB15 (a) und der unkomprimierten Gläser der Reihen NCB5 (rot), NCB15 (blau) und NCB25 (grün) (b).

Diese Effekte von Glaschemie und Packungsdichte auf die Rissausbildung können auch in den SP-Gläsern sowie in der MCAS-Reihe beobachtet werden. In beiden Fällen nimmt mit steigender Dichte die Rissinitiierung bei gleicher Kraft zu und führt somit zu einer Abnahme des Bruchwiderstands [Str12], [Str13a].

Für eine Beurteilung der Auswirkung der Parameter auf die Schadenstoleranz wird - ähnlich wie bei der Härte - die relative Änderung des Bruchwiderstands als Funktion der relativen Dichteänderung aufgetragen (Abb.15). Für die drei untersuchten Fälle T_f , T_p und Bindungscharakter zeigt der gesamte Verlauf des relativen Bruchwiderstands eine eindeutige inverse Korrelation zur normierten Dichte und bestätigt dadurch bruchfestere Gläser bei offener Glasstruktur, da eine höhere Kraft zur Riss erzeugung benötigt wird. Dabei zeigt die Änderung in der fiktiven Temperatur den größten Effekt mit einer hohen negativen Steigung. Eine maximale Verdichtung der Struktur von $\approx 0,4\%$ führt dabei zu einer Reduzierung des Bruchwider-

stands um $\approx 63\%$ (Steigung $m = -157$). Zum Vergleich wird im Fall des fiktiven Drucks eine Dichtezunahme von $1,3\%$ (NCB15) ($m = -25$) bzw. $2,1\%$ (NCB25) ($m = -18$) benötigt um einer Reduzierung in CR von 50% zu erhalten. Noch ineffizienter ist die Änderung des Bindungscharakters, wo ca. $4,5\%$ Dichteänderung erforderlich sind um CR zu halbieren ($m = -11$). Letztlich beeinflussen aber alle drei Parameter den Bruchwiderstand in gleicher Weise, so dass Tempern, Kompression oder Depolymerisation zu weniger schadentoleranten Gläsern führt.

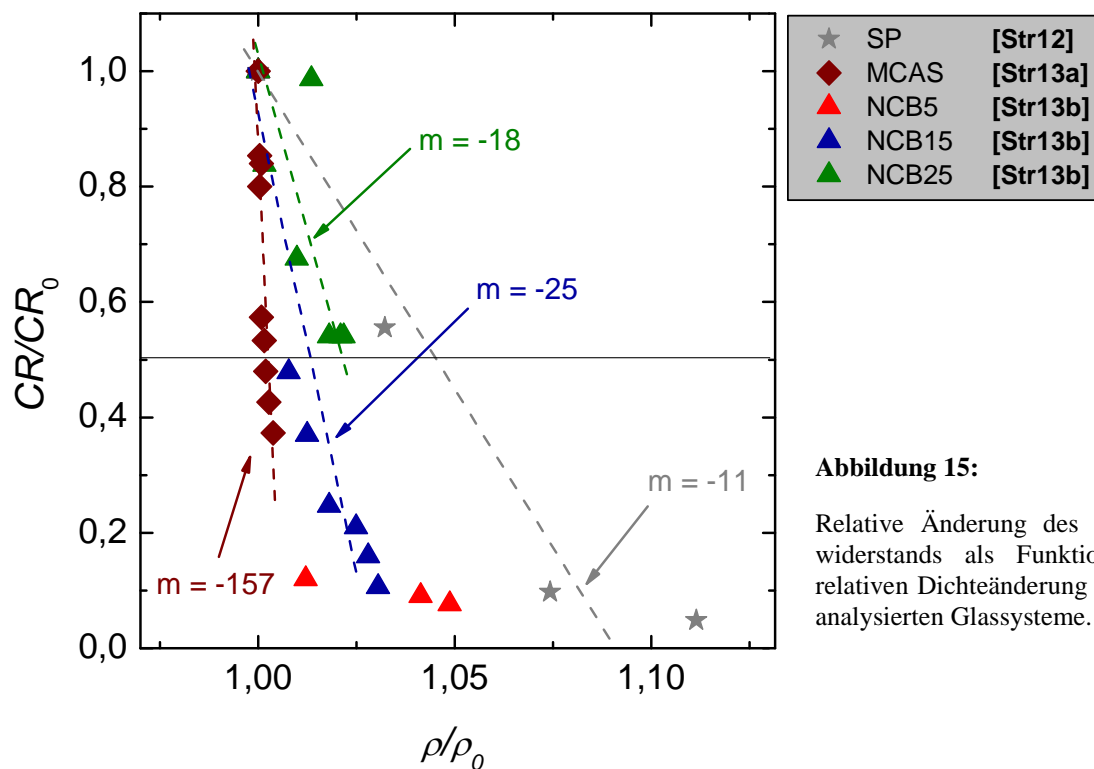


Abbildung 15:

Relative Änderung des Bruchwiderstands als Funktion der relativen Dichteänderung für die analysierten Glassysteme.

Neben Änderungen innerhalb der Glasstruktur führt allein eine veränderte relative Luftfeuchtigkeit zu einer erheblichen Variation in der Rissinitiierung. Abbildung 16 zeigt die unterschiedliche Rissbildung an vier Eindrücken im abgeschreckten MCAS-Glas (Temperzeit = 0 Minuten) durchgeführt bei $T = 298$ K und unter wasserfreien Bedingungen (N_2 -Gas, $RH = 0\%$, Abb. 16a), unter einer Umgebungsfeuchte von $RH = 40\%$ (Abb. 16b) und unter einem Wassertropfen ($RH = 100\%$, Abb. 16c).

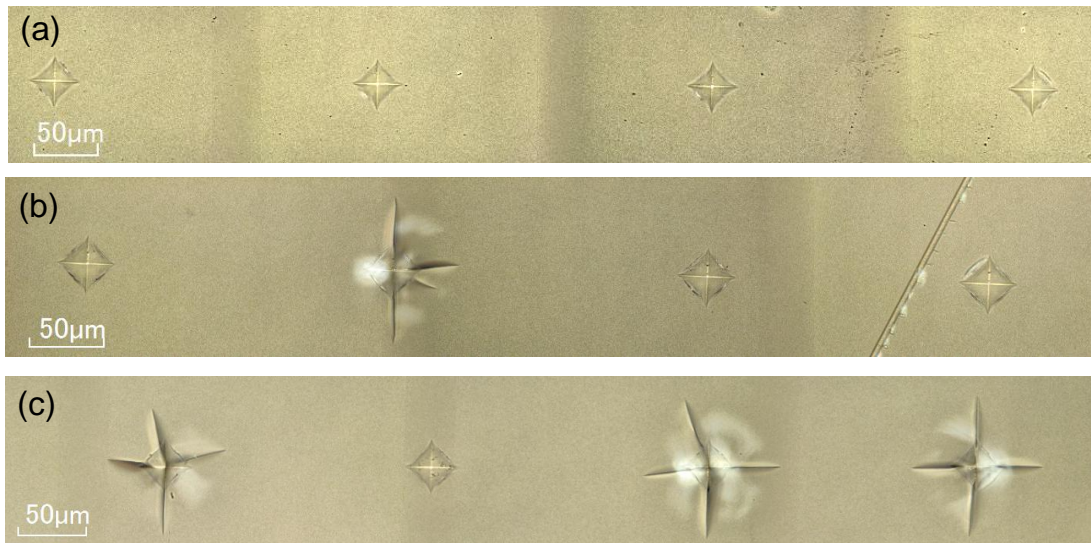


Abbildung 16: Vier Vickerseindrücke in dem abgeschreckten MCAS-Glas (Temperzeit = 0 Minuten) produziert unter wasserfreien Bedingungen mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0% (N_2 -Atmosphäre, Bild a), unter einer Umgebungsfeuchtigkeit von $RH = 40\%$ (Bild b) und in einem Wassertropfen ($RH = 100\%$, Bild c) jeweils bei 298 K.

Obwohl die Glasstruktur identisch ist, zeigt sich die Rissinitiiierung unter Anwesenheit von Wasser in der Atmosphäre deutlich erhöht und steigt von 0 (Abb. 16a) auf 12 Radialrisse (Abb. 16c) an, was einer Rissinitiiierungswahrscheinlichkeit von 0 bzw. 75% entspricht. Der Bruchwiderstand ist somit neben der Glasstruktur auch abhängig von den Umgebungsbedingungen bzw. der relativen Luftfeuchtigkeit. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Lawn et al. [Law83] gemacht, die die positive Korrelation zwischen der Entstehung von Radialrisse mit steigendem Wassergehalt der Umgebungsatmosphäre mit der Spannungskorrosion an Anrissen auf der Glasoberfläche erklären. Diese erhöht sich mit steigendem Wassergehalt, was in einer niedrigeren kritischen Spannung für die Rissbildung resultiert und somit zu einer Reduktion in CR führt. Eine Beurteilung des Bruchwiderstands eines Glases ist daher auch immer in Abhängigkeit von dem späteren Anwendungsgebiet vorzunehmen.

3.2 Risszähigkeit

Wie weit der Riss anschließend in dem Material propagieren kann, hängt neben den Umgebungsfaktoren maßgeblich von der Risszähigkeit ab. Daher stellen Evans & Charles [Eva76] eine Methode zur Schnellbestimmung der Risszähigkeit aus Indentationsversuchen vor. Als Grundlage dafür nahmen sie die Beziehung zwischen Risslänge c und der Halbdiaagonalen des Eindrucks a . Aus diesem Ansatz wurden letztlich zwei verschiedene Ansätze zur Bestimmung der sog. Indentationsrisszähigkeit K_{IFT} (englisch: Indentation fracture toughness) entwickelt [Ans81], [Nii82]. Nach dem Ansatz von Anstis et al. [Ans81] besteht eine Abhängigkeit von K_{IFT} mit dem E-Modul, der Härte, der Last und der Länge des Radialrisses.

$$K_{IFT} = 0,016 \pm 0,004 \left(E/H \right)^{1/2} \left(P/C^{3/2} \right) \quad (10)$$

K_{IFT} -Daten aus Vickerseindrücke an verschiedenen Materialien wurden gegen Werte aus einem Standardversuch double cantilever beam (DCB) kalibriert, wodurch der Faktor von 0,016 erhoben wurde. Die Werte von K_{IFT} und K_c (aus Standardverfahren) zeigten dabei eine eindeutige Korrelation [Ans81].

Der zweite Ansatz zur Berechnung von K_{IFT} entwickelte sich aus der Entdeckung eines zweiten Rissystems, welches bei kleinen c/a -Werten auftritt und welche nicht wie die bisher angenommenen Half-Penny-Risse unterhalb des Eindrucks verbunden sind, sondern lediglich vom Eindrucksrand bis zur Risspitze reichen [Pal57] (Abb. 17).

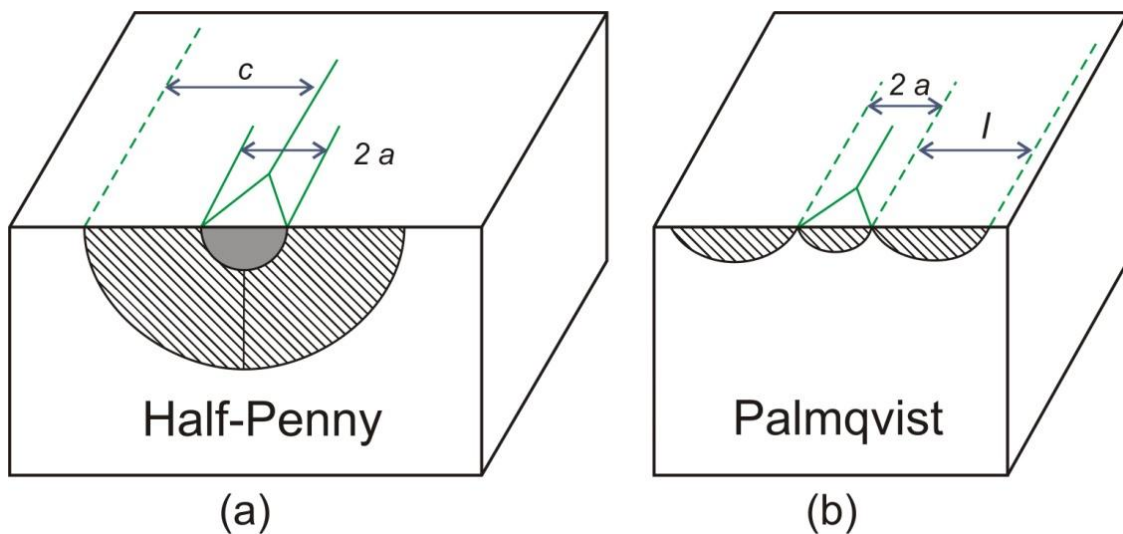


Abbildung 17: Aufsicht und Querschnitt von Half-Penny- (a) und Palmqvist-Rissystem (b) um einen Vickers-Eindruck.

Durch die Unterscheidung in die zwei Risssysteme wurden fortan das c/a -Verhältnis im Fall der Half-Penny-Risse und das l/a -Verhältnis im Fall der sog. Palmqvist-Risse für die Berechnung der Risszähigkeit herangezogen, wobei

$$l/a = c/a - 1 \quad (11)$$

gilt. Eine Auftragung des Ansatzes $(K_c \Phi / H \sqrt{a}) (H/E \Phi)^{2/5}$ von Evans & Charles [Eva76] gegen das nun modifizierte Risslängen-zu-Eindrucksgrößen-Verhältnis c/a bzw. l/a zeigt die Aufteilung der Daten in zwei Teile, die jeweils eine exzellente lineare Korrelation zeigen (Abb. 18) [Nii82].

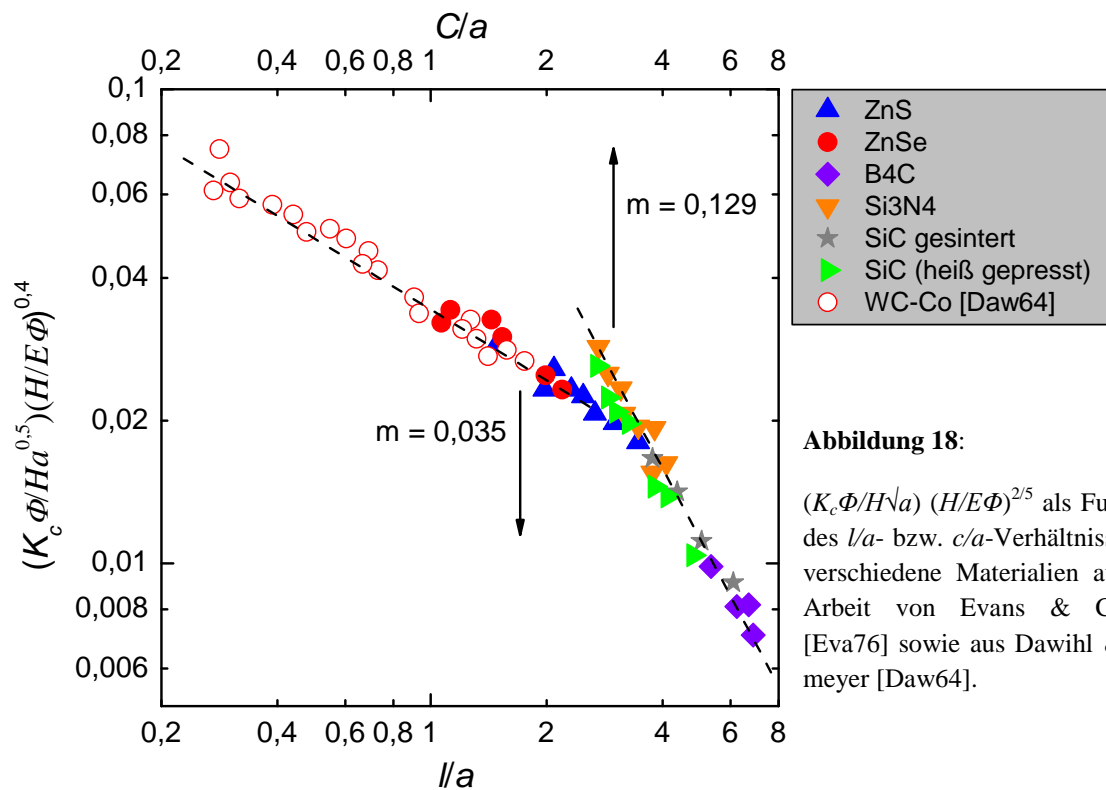


Abbildung 18:

$(K_c \Phi / H \sqrt{a}) (H/E \Phi)^{2/5}$ als Funktion des l/a - bzw. c/a -Verhältnisses für verschiedene Materialien aus der Arbeit von Evans & Charles [Eva76] sowie aus Dawihl & Altmeyer [Daw64].

Bei niedrigen Riss-zu-Eindruck-Verhältnissen zeigen die Daten eine kleinere Steigung und korrelieren mit l/a für Palmqvist-Risse (Gl.12), während höhere Riss-zu-Eindruck-Verhältnisse und eine größere Steigung eine deutliche Korrelation mit c/a zeigen (Gl.13). Aus dieser Erkenntnis leiten sich zwei verschiedene Gleichungen zur Berechnung von K_{IFT} ab [Nii82]. So können die Daten für Palmqvist-Risse mit einem $c/a \leq 2,5$ beschrieben werden als

$$\left(K_c \Phi / H \sqrt{a} \right) (H/E\Phi)^{2/5} = 0,035 \sqrt{l/a} \quad , \quad (12)$$

während für Half-Penny-Risse mit einem $c/a > 2,5$ die Beschreibung wie folgt ist

$$\left(K_c \Phi / H \sqrt{a} \right) (H/E\Phi)^{2/5} = 0,129 (C/a)^{-3/2} \quad (13)$$

Sowohl der Ansatz von Anstis et al. [Ans81] als auch von Niihara et al. [Nii82] sind in der Literatur akzeptiert und werden verwendet. In einer vergleichenden Studie stellten Vullo & Davis [Vul04] die K_{IFT} gegen experimentelle Daten für K_c aus einer Standardmethode (Chevron Notch) gegenüber (Abb. 19).

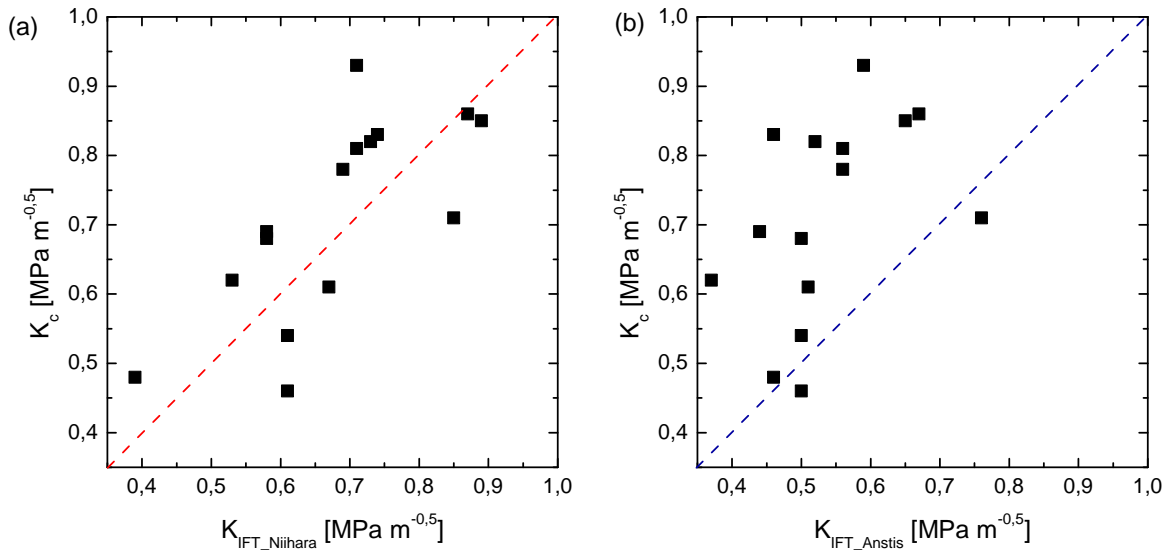


Abbildung 19: Risszähigkeit aus Chevron Notch Versuchen (Standardmethode zur Bestimmung von K_c) als Funktion der Indentationsrisszähigkeit K_{IFT} nach Niihara et al. (a) und Anstis et al. (b) nach Vullo & Davis [Vul04]

Wie Abbildung 19 zeigt, scheint die Berechnung nach Niihara et al. [Nii82] deutlich besser mit den Daten aus dem Standardversuch übereinzustimmen. Allerdings liegt auch hier eine Abweichung bzw. ein 2σ von $0,2 \text{ MPa m}^{-0,5}$ vor, so dass die Bestimmung der Risszähigkeit aus Indentationsversuchen kein Ersatz für die Standardmethode darstellt. Dennoch kann die Bestimmung als eine schnelle Methode zur Abschätzung bzw. zur relativen Bestimmung der Risszähigkeit innerhalb einer Versuchsreihe herangezogen werden. Die starke Abweichung der K_{IFT} nach Anstis et al. [Ans81] liegt möglicherweise darin, dass in der Berechnung ausschließlich vom Auftreten von Half-Penny-Rissssystemen ausgegangen wird. Aufgrund der deutlich besseren Übereinstimmung der Daten in Abbildung 18a wurde in den hier vorliegen-

den Veröffentlichungen die Berechnung der Risszähigkeit nach Niihara et al. durchgeführt. Um die beste Vergleichbarkeit zu schaffen wurde zudem darauf geachtet ausreichend hohe Eindruckskräfte aufzubringen um die Bedingungen für das Half-Penny-Risssystem $c/a > 2,5$ zu erfüllen [Law79], [Ans81], [Nii82]. Abbildung 20 zeigt einen für alle durchgeführten Studien charakteristischen Vickerseindruck bei $P = 9,81 \text{ N}$, der zu einer Ausbildung von Half-Penny-Rissen und pile-up infolge plastischer Deformation (Scherung) führt.

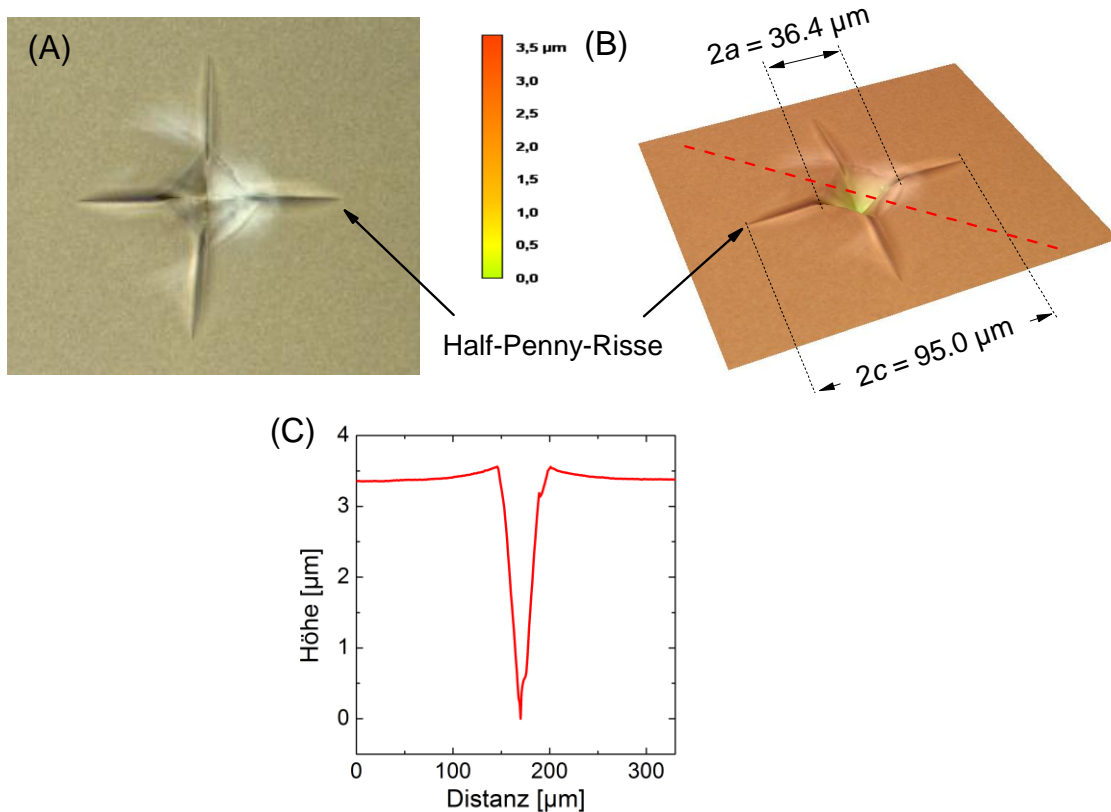
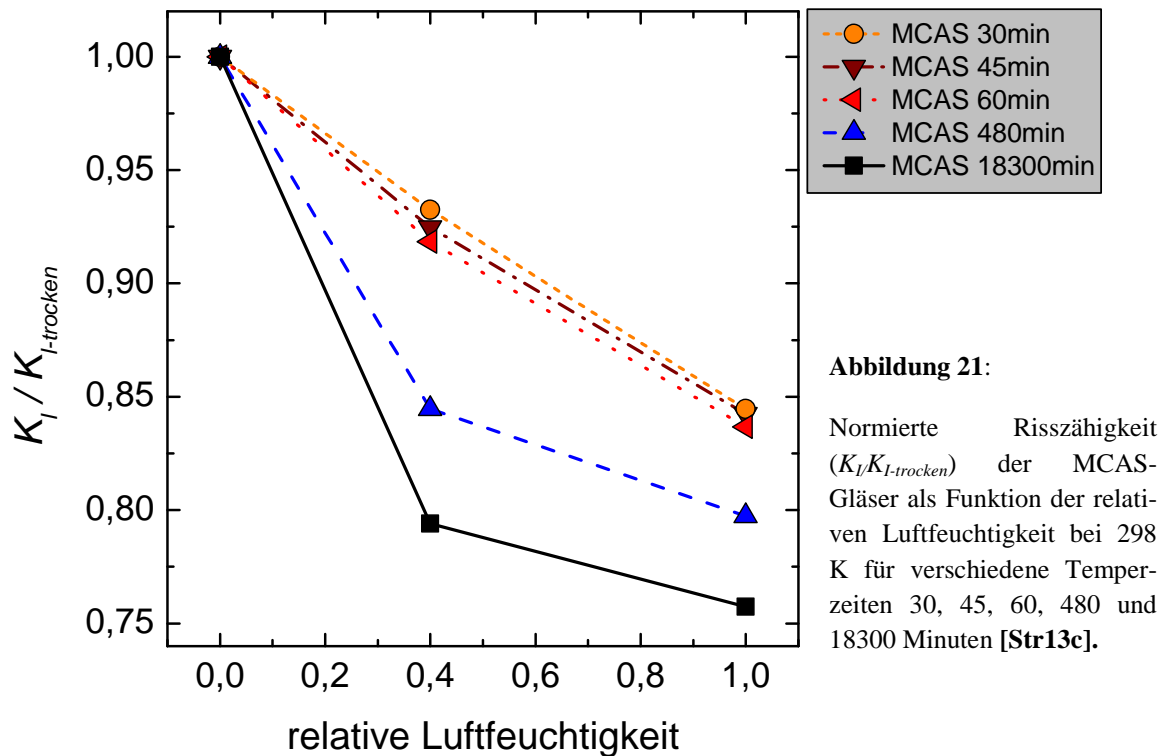


Abbildung 20: Typische mikroskopische Aufnahme (a) und 3D-Bild (b) eines Vickerseindruck in MCAS-Glas bei $P = 9,81 \text{ N}$ mit Rissausbildung. Das c/a -Verhältnis jeden Risses ist $> 2,5$ und wird daher als Half-Penny indentifiziert (a und b). Tiefenprofil (rote gestrichelte Linie) zeigt charakteristisches pile-up in unmittelbarer Nähe des Eindrucks aufgrund von plastischer Deformation (Scherung) (d).

Die Methode der Bestimmung der Risszähigkeit durch Indentationsversuche ist in der Literatur heftig umstritten. U.a. stellten Quinn & Bradt [Qui07] im Vergleich der Methode gegenüber standardisierten Messungen zum Teil deutliche Unterschiede fest und stellen die Reproduzierbarkeit der erhobenen Daten in Frage. Zur Entkräftigung der berechtigten Zweifel wird vorausgeschickt, dass innerhalb der vorliegenden Veröffentlichungen stets auf gleiche Versuchsbedingungen innerhalb einer Versuchsreihe geachtet wurde. Desweiteren wurden die

erhobenen Daten nicht benutzt um absolute Werte der Risszähigkeit zu bestimmen, sondern um Trends in Versuchsreihen aufzuzeigen und mit anderen Materialeigenschaften plausibel zu verknüpfen. So kann beispielsweise die Abhängigkeit der Risszähigkeit ausgewählter MCAS-Gläser von der relativen Feuchtigkeit der Umgebungsatmosphäre aufgezeigt werden (Abb. 21).



Während die Härte (bei $P = 9,81 \text{ N}$) über die gesamte Feuchtigkeitsspannung als konstant bestimmt wird, zeigt die Risszähigkeit K_I normiert auf K_I bestimmt unter wasserfreier N_2 -Atmosphäre ($K_{I-trocken}$) einen deutlichen Abfall mit steigender relativen Luftfeuchtigkeit. Da E-Modul als Volumeneigenschaft ebenso wie die Härte als konstant angesehen werden kann (die Reaktion zwischen Glas und Wasser findet nur an der Oberfläche statt), ist der relative Abfall von der stärker oberflächenkontrollierten Risszähigkeit K_I auf die Ausbildung von längeren Radialrisse unter feuchteren Bedingungen zurückzuführen. Außerdem verringert sich der Wert von $K_I/K_{I-trocken}$ als Konsequenz der abnehmenden fiktiven Temperatur. So liegt der Wert bei der 30 Minuten getemperten Probe (hohe T_f) bei 93% der „trockenen“ Risszähigkeit, während Langzeittempern von 18300 Minuten (niedriges T_f) zu einem Abfall auf ca. 79% führt, wenn die relative Luftfeuchtigkeit von 0 auf 40% angehoben wird [Str13c].

3.3 Sprödigkeit

Ähnlich wie bei der Risszähigkeit liegen für Sprödigkeit von Materialien zahlreiche Ansätze zur Berechnung vor, die in Quinn & Quinn [Qui97] aufgelistet sind. Eine Definition für die Sprödigkeit geben Lawn und Marshall [Law79], [Law80] mit dem Verhältnis von Deformation und Bruch, wobei die Härte eines Materials für den Deformationsprozess steht, während die Risszähigkeit den Bruchvorgang widerspiegelt. Somit sind Materialien, die nur gering plastisch deformieren (hohe Härte) und in denen Risse sich leicht ausbreiten können (kleine Risszähigkeit) spröde. Da eine eindeutige Korrelation zwischen K_{IFT} und K_c besteht (Kap. 3.2), ist es zulässig eine kritische Spannungsüberhöhung bzw. Risszähigkeit aus den Indentationsversuchen nach Gl. 10, 12 oder 13 anzunehmen und die Sprödigkeit nach

$$B = \frac{H_V}{K_{IFT}} \quad (14)$$

zu bestimmen [Law79]. Mit B = Sprödigkeit [$\mu\text{m}^{-0.5}$], H_V = Vickers Härte [GPa] und K_{IFT} = Indentationsrisszähigkeit [$\text{MPa m}^{-0.5}$]. Sehgal et al. [Seh95], [Seh98], [Seh99] stellen eine direkte Proportionalität zwischen den Sprödigkeit H/K_c und dem Verhältnis von Risslänge zu Eindrucksgröße c/a her, welches seither ebenfalls als Index für die Sprödigkeit herangezogen wird.

Nach Gl. 14 wurde die Sprödigkeit von zahlreichen verschiedenen Silicat- und Boratgläser berechnet und gegen ihre Dichte aufgetragen [Seh99] (Abb.22). Die Unterteilung in die zwei Kategorien „normale“ und „anormale“ Gläser wurde aufgrund des stark unterschiedlichen Bruchverhaltens vorgenommen. Gläser der Kategorie „normal“ zeigen einen monotonen, linearen Abfall der Sprödigkeit mit der Dichte, während „anormale“ Gläser mit einer Dichte im Bereich von Kieselglas ($\approx 2,2 \text{ g cm}^{-3}$) sehr hohe Werte in der Sprödigkeit abweichend von dem linearen Trend zeigen. Das Verhalten der „anormalen“ Gläser kann mit der Eindrucks-morphologie erklärt werden. Während „normale“ Gläser Scherlinien aufgrund plastischen Fließens zeigen, treten in anomalen Kieselgläsern solche Linien nicht auf, da diese ausschließlich über Verdichtung deformieren [Aro79], [Hag79], [Hag80], [Kur95]. Sehgal & Ito [Seh99] erklären das Minimum in der Sprödigkeit bei einer Dichte von ca. $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ mit dem Vorhandensein von beiden Verformungsmechanismen, Verdichtung und Scherung. So gibt es im Fall von $\rho < 2,4 \text{ g cm}^{-3}$ die anomalen Kieselgläser, die keine Scherung und nur Verdichtung zeigen und daher eine sehr hohe Sprödigkeit aufweisen. Auf der anderen Seite liegen

hingegen die Proben mit $\rho > 2,4 \text{ g cm}^{-3}$, die durch plastisches Fließen verformen, da Verdichtung aufgrund der dichten Struktur schwierig ist und ebenfalls hohe Sprödigkeiten zeigen. Der intermediäre Fall von Gläsern mit Dichten im Bereich von $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ lässt jedoch beide Verformungsmechanismen zu, da zum einen die Struktur offener ist, zum anderen die höhere Anzahl an Netzwerkwandlern das plastische Fließen erleichtert bzw. ermöglicht.

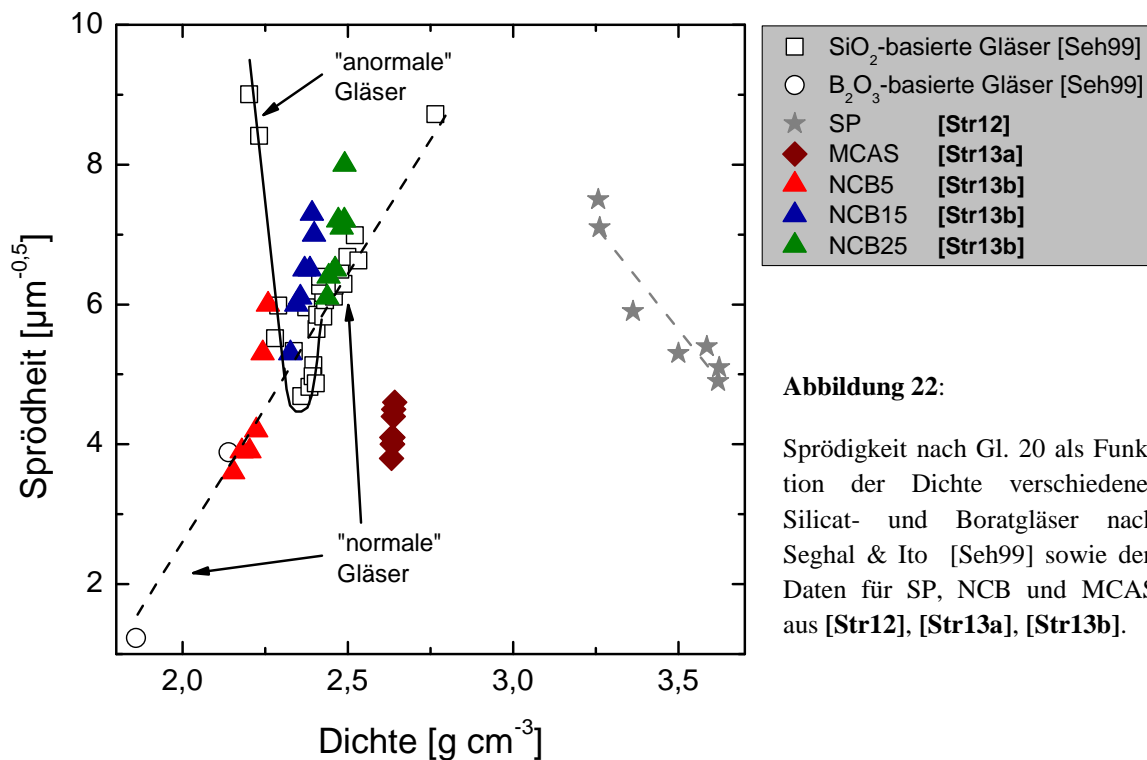


Abbildung 22:

Sprödigkeit nach Gl. 20 als Funktion der Dichte verschiedener Silicat- und Boratgläser nach Seghal & Ito [Seh99] sowie den Daten für SP, NCB und MCAS aus [Str12], [Str13a], [Str13b].

Da die Sprödigkeit in starker Abhängigkeit mit der Indentationslast steht, sind die absoluten Werte der Sprödigkeit in Abb. 22 nicht direkt miteinander vergleichbar. Dennoch spiegelt sich der eindeutige Trend der zunehmenden Sprödigkeit mit ansteigender Dichte in den Glas-systemen NCB und EAS wider.

Analog zu den Literaturdaten zeigen die MCAS-Gläser einen Anstieg in der Sprödigkeit, wenn die fiktive Temperatur und somit die Dichte der Gläser erhöht wird. Die Abhängigkeit von fiktiver Temperatur und Sprödigkeit konnte bereits von Ito & Seghal [Ito00] experimentell gezeigt werden und wurde später durch MD-Simulationen bekräftigt [Ito04]. Somit nimmt im Lauf des Relaxationsprozesses die Sprödigkeit analog zu Dichte und Härte zu. Neben der Zunahme des Scheranteils (während der Deformation) durch die höhere Packungsdichte und Poissonzahl führt auch das rigidere Netzwerk der relaxierten Proben aufgrund von kleineren

Si-O-Si-Bindungswinkeln [Ito04] zu einem systematischen Anstieg in der Sprödigkeit [Str13a].

Ähnliches lässt sich im Fall der NCB-Glasreihe feststellen, da die Sprödigkeit mit isostatischer Kompression zunimmt. Die Druck-induzierte Zunahme in Packungsdichte und der Querkontraktionszahl führt zu einer stärkeren Verformung über Scherung und somit zu einer erhöhten Sprödigkeit der Gläser. Der bereits beobachtete stärkere Anstieg in der Härte schlägt sich auch in der Berechnung der Sprödigkeit nieder, was den zum Teil steileren Anstieg in Abb. 22 erklären kann [Str13b]. Da die Sprödigkeit sehr stark auf Veränderungen in der Bindungsstärke (in diesem Fall die Druck-induzierte Konversion von B^{III} - zu B^{IV} -Einheiten) reagiert, bestätigt dies die Abhängigkeit von der Zusammensetzung und wird scheinbar wenig von der Oberfläche und den Umgebungsbedingungen beeinflusst [Str13b].

Im Gegensatz zu den in der Literatur veröffentlichten Datensätzen und den Beobachtungen der MCAS- und NCB-Reihen zeigt die Sprödigkeit eine deutliche Abnahme mit steigender Dichte, wenn die Glasstruktur depolymerisiert. Durch den isolierten Einbau von SO_4^{2-} -Ionen [Ark85], [Mam87], [Da11] nimmt zwar die Packungsdichte und Poissonzahl zu (Abb. 4, Kap. 2.1.4), die Bindungsstärke in Form von E-Modul und Härte (Abb. 7, Kap. 2.2.1) aber stark ab. Obwohl die Deformation in den schwefelhaltigen Gläsern vermehrt über plastisches Fließen abläuft, kommt es nicht zu dem erwarteten Anstieg, sondern zu einem Abfall der Sprödigkeit, was im Kontrast zu den in der Literatur gefundenen Daten steht [Seh99]. Die Erklärung hierfür kann erneut über die abnehmende Bindungsstärke gefunden werden. Während die Härte aufgrund der Depolymerisation des Glasnetzwerks um ca. 34% abfällt, bleibt die Indentations-Risszähigkeit K_{IFT} von dieser Änderung unbeeinflusst fast konstant [Str12]. Analog zu Gl. 14 besitzen depolymerisierte Gläser eine deutlich höhere Fähigkeit plastisch zu deformieren (niedrigere Härte), während die Fähigkeit zur Rissausbreitung konstant bleibt und somit zu niedrigeren Sprödigkeiten (kleinere c/a -Verhältnisse) führt. Die Abnahme in der Sprödigkeit mit zunehmender Dichte zeigt daher eine direkte Verknüpfung von B mit der Bindungsstärke, während keine direkte Abhängigkeit zwischen Sprödigkeit und Dichte angenommen werden kann.

Anhand der beiden Parameter CR und B , die zur Beschreibung des Bruchverhaltens dienen, wird die Abhängigkeit von den zwei strukturellen Komponenten Kompaktion und Bindungsstärke deutlich. In der Literatur herrscht Unstimmigkeit bezüglich einem direkten Zusammenhang zwischen beiden Bruchparametern. Während Silicatgläser von Seghal & Ito (schwarze Dreiecke in Abb. 23) [Seh99] eine negative Korrelation von Bruchwiderstand und Sprödigkeit

zeigen, konnten Kato et al. [Kat10] für Gläser ähnlicher Zusammensetzung bei konstanter Sprödigkeit eine Variation in CR von fast zwei Ordnungsgrößen feststellen und die Unabhängigkeit der beiden Größen voneinander demonstrieren, was durch Abb. 23 bekräftigt wird (weiße Dreiecke).

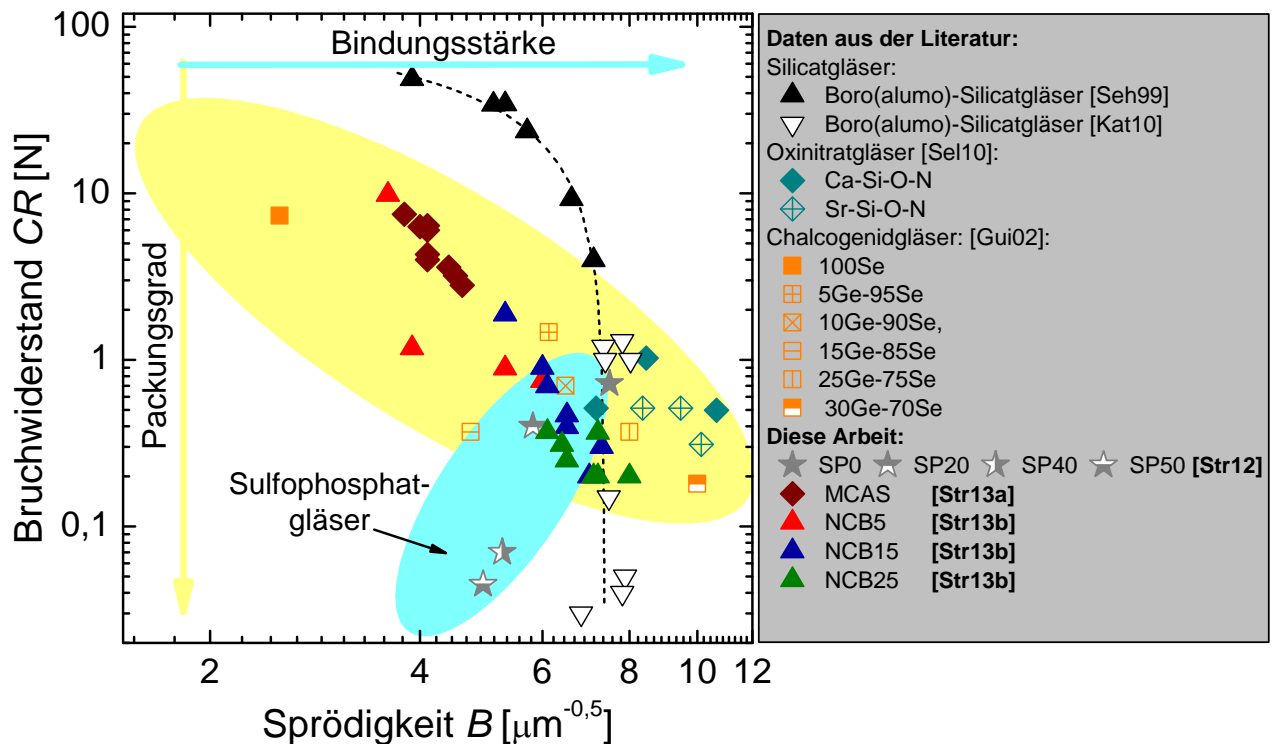


Abbildung 23: Bruchwiderstand dargestellt als Funktion der Sprödigkeit für verschiedene Glassysteme in doppelt logarithmischer Auftragung. B ist in allen Fällen berechnet nach Gl. 14 bei unterschiedlichen Kräften von 0,981 N [Kat10], 4,91 [Sel10] und 49 N [Seh99], [Gui02].

Im Fall der Sulfophosphate (graue Sterne) ist die Kompaktion bzw. der Packungsgrad des Netzwerks für die Probe SP50 am größten, daher kommt es dort in diesem Glas relativ geringer Belastung zum Bruch. Zeitgleich ist die Sprödigkeit am niedrigsten, da das Glas starken ionischen Charakter besitzt und somit eine geringe Bindungsstärke aufweist. Mit steigendem kovalenten Bindungsanteil nimmt die Sprödigkeit zu. Da in diesem Zuge der Packungsgrad der Gläser abnimmt, ist ein größerer Anteil an Verdichtung möglich, was zu einer Zunahme des Bruchwiderstands führt [Str12]. Ähnliches ist in den Chalcogenidgläsern (orange Quadrate) aus der Arbeit von Guin et al. [Gui02] zu beobachten. Dort weist das reine Se-Glas, welches stark ionisch gebunden ist, sehr kleine Werte für B auf, das mit Zunahme des Netzwerkbildneranteils in Form von Ge zunimmt. Diese Bindungsstärkung durch die Zugabe von Ge führt zu einer Erhöhung der Sprödigkeit, während zeitgleich der Bruchwiderstand

durch die höhere Kompaktion des Netzwerkes aufgrund der dichteren Packung der zwei unterschiedlich großen Ionen Se und Ge (Zunahme der Dichte von 4,28 auf 5,15 g cm⁻³ [Gui02]) abnimmt.

Die NCB-Gläser zeigen ähnliche Abhängigkeiten von Sprödigkeit und Bruchwiderstand wie die Chalcogenidgläser. Auch hier kommt es aufgrund der Kompression zu einer dichteren Glasstruktur, parallel aber auch zu einer Erhöhung der Bindungsstärke durch die beschriebene Konversion von B^{III} zu B^{IV}-Einheiten. Letzteres führt zu einer Erhöhung von B , da dreifach koordiniertes Bor den Anteil an möglicher Verdichtung erhöht [Kat10], während Ersteres zu einer Erniedrigung von CR aufgrund des geringeren Raumes zur Verdichtung beiträgt [Str13b], was in Übereinstimmung mit der Literatur steht [Seh99]. Bei der Änderung des Bruchwiderstands spielt vermutlich die Umwandlung der Borspezies die dominierende Rolle [Str13b]. Die Wichtigkeit der Borspeziation auf den Bruchwiderstand ist durch zwei weitere Fakten belegbar. Zum einen zeigt die Glaszusammensetzung mit der niedrigsten Konzentration an B^{III} (NCB25, 0,1 MPa) mit ≈ 360 mN den niedrigsten Bruchwiderstand. Zum anderen ist die Änderung des Bruchwiderstands während der Kompression für die Glaszusammensetzung NCB5 am größten, da dort mehr B^{III} in B^{IV} umgewandelt werden kann und somit der Effekt auf den Bruchwiderstand am höchsten ist [Str13b].

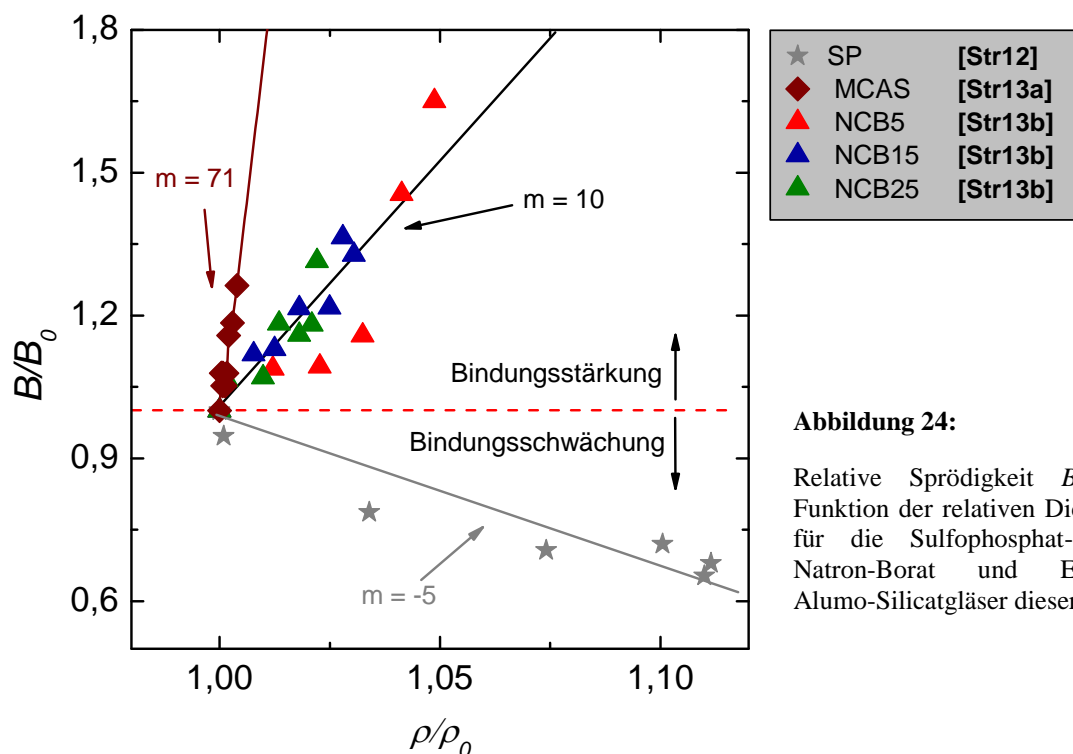
Auch beim Blick auf die umkomprimierten NCB5, NCB15 und NCB25, nimmt aufgrund der Borsäureanomalie mit steigendem Na₂O die Bindungsstärke zu (höherer B^{IV}-Anteil), während sich zeitgleich die Dichte erhöht (Abb. 15), woraus ebenfalls eine negative Korrelation zwischen B und CR entsteht. Neben der Dichteerhöhung führt außerdem das Einbringen von Netzwerkwandlern (höherer Na₂O-Anteil) zu einer Reduzierung des Bruchwiderstands, da diese die Bildung von Gleitebenen/-pfaden ermöglichen, welche die Scherung erleichtern und somit als Initiierungspunkte für Mikrorissysteme dient [Str13b].

Die Bindungsstärkung durch Temperung führt ebenfalls zu einer deutlichen Erhöhung in der Sprödigkeit wie im Fall der MCAS-Gläser gezeigt werden konnte (braune Rauten in Abb. 23). Durch die zusätzliche Kompaktion des Netzwerkes durch Umstrukturierungen der Glaskomponenten und Bindungskürzung in Folge der Wärembehandlung kommt es auch zu einer Herabsetzung des Bruchwiderstands.

Stark kovalent gebundene Oxynitridgläser [Sel10] zeigen allesamt aufgrund ihrer starken Bindung hohe Werte für die Sprödigkeit. Der Bruchwiderstand ist bei diesen Gläsern nahezu

konstant, wobei die Sr-haltigen Gläser zu etwas niedrigeren Werten tendieren, was erneut mit dem höheren Packungsgrad erklärt werden kann.

Eine Beurteilung der Schadenstoleranz über die Sprödigkeit der Gläser hängt maßgeblich von deren Bindungsstärke bzw. von dem Verhältnis der Härte zu der Risszähigkeit ab (→ Kap. 3.3). Dabei fließt die Änderung der Härte bei Dichteänderung (Abb. 10, Kap. 2.2.2) stark in die Sprödigkeitsentwicklung ein. Die aus Gl. 14 resultierenden Berechnungen der relativen Sprödigkeitsänderungen vermitteln ein entsprechendes Bild (Abb. 24).



Die Stärkung der Bindung durch thermische oder druck-induzierte Vorgeschichte der Gläser führt zu einem deutlich spröderen Verhalten. Insbesondere der thermische Effekt ist mit einem relativen Anstieg der Sprödigkeit von 71% bei einer Strukturverdichtung von 1% relativ groß (Steigung der Gerade $m = 71$). Weitaus weniger effektiv ist die Änderung der Druckbedingungen, die bei gleicher Dichteänderung die relative Sprödigkeit lediglich um 10% verändern ($m = 10$). Der umgekehrte Fall tritt bei der Depolymerisation der Glasstruktur auf. Die Strukturverdichtung infolge des Sulfateinbaus um 1% bewirkt eine gleichzeitige Abnahme der relativen Sprödigkeit um etwa 5% ($m = -5$).

Letztlich kann festgehalten werden, dass stärkste Effekte in Härte, Bruchwiderstand und Sprödigkeit durch Änderungen der fiktiven Temperatur erreicht werden können. Durch die

unterschiedliche thermische Vorgeschichte wird zudem die chemische Zusammensetzung nicht verändert, so dass sämtliche Eigenschaften bezüglich der Beständigkeit nahezu konstant bleiben und daher die Anwendungsmöglichkeiten nicht eingeschränkt werden. Weitaus schwächer ist hingegen der Einfluss der Drucks einzuordnen. Im Fall von Boraten ist außerdem ein starker Einfluss auf die Koordination des Bors und somit der Netzwerkstruktur zu berücksichtigen, der u.a. die chemische Beständigkeit beeinflussen kann. Ähnliches gilt für die Depolymerisation, bei der die stark ionischen Gläser in der Regel instabil gegen Luftfeuchte reagieren, obwohl im Zuge der Bindungsschwächung (abnehmende Härte) eine Abnahme der Sprödigkeit einsetzt.

4. Abhängigkeit der Rissentwicklung von der Umgebung

Bei der Interpretation des Bruchverhaltens sollte die Umgebungsatmosphäre nicht vernachlässigt werden, da sie einen starken Einfluss auf die Probenoberfläche und somit auch auf die Entstehung von Rissen haben kann. Die Stärke des Einflusses ist dabei stark abhängig von der Anfälligkeit der Proben gegen Glaskorrosion [Kat10]. Die Abhängigkeit der Rissinitiierung auf die umgebende Atmosphäre konnten Hirao & Tomozawa [Hir87] an Kieselglas aufzeigen. Eindruckversuche in verschiedenen Flüssigkeiten und unterschiedlichen Belastungszeiten zeigten, dass der Bruchwiderstand in Wasser über die Belastungszeit nicht konstant bleibt, sondern abfällt (während in allen wasserfreien Flüssigkeiten CR konstant blieb). Diese Zeitabhängigkeit der Rissbildung in Wasser kann mit Wasserdiffusion in das Glas während des Eindruckversuchs erklärt werden. Das Wasser diffundiert dabei an die Rissspitze und sorgt lokal für eine Erniedrigung der Bindungsstärke (E-Modul, Härte sind verringert), was zu einer leichteren Rissentstehung bzw. Rissfortpflanzung führt [Hir87].

4.1 Unterkritisches Risswachstum

Der Einfluss von Wasser auf das Risswachstum wurde zuerst von Wiederhorn [Wie67] untersucht. Kleine Mengen von Wasser in der Atmosphäre reagieren mit dem Glas und führen zu einer zeitabhängigen Reduzierung in der Glasfestigkeit, was als Ermüdung (Ermüdungsbruch) bekannt ist. Die Reaktionsprodukte aus Wasser und Glas haben eine geringere Festigkeit als das nicht reagierte Glas und der Riss kann wachsen, bis er die Voraussetzung für einen spontanen Bruch erfüllt ([Ing13], [Gri21], [Irw57]). Somit können grundsätzlich zwei Szenarien betrachtet werden. Zum einen wird ein langsames Wachsen des Risses aufgrund des chemischen Angriffs beobachtet, zum anderen kann der spontane Bruch des Materials einsetzen. Steht das Material konstant unter Spannung, kann sich der Riss ausbreiten, was als unterkritisches Risswachstum bezeichnet wird, bis die Spannungsüberhöhung an der Rissspitze K groß genug ist, dass der Ermüdungsbruch einsetzt.

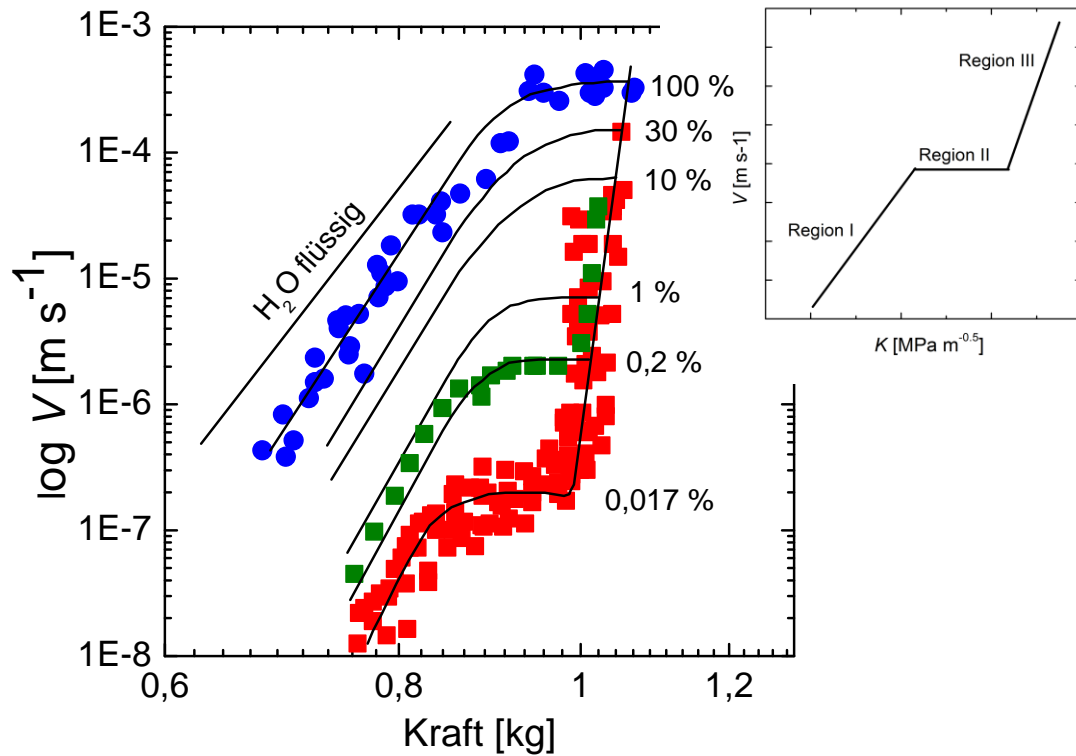


Abbildung 25: Rissgeschwindigkeit als Funktion der aufgetragenen Kraft für unterschiedliche relative Feuchtigkeit von 0,017 (rote Quadrate) bis 100% (blaue Punkte) in einem Kalk-Natron-Silcatglas nach Wiederhorn [Wie67].

In der Arbeit von Wiederhorn [Wie67] wurden Rissgeschwindigkeiten als Funktion der aufgetragenen Kräfte aufgenommen, während der Wassergehalt der Atmosphäre von 0,017% zu 100% Luftfeuchtigkeit variiert wurde.

Die Auftragung der Daten führte zu dem sog. Wiederhorn-Diagramm, anhand welches das Risswachstum in drei Regionen unterteilt werden konnte (Abb. 25). In der Region I (Einsatz in Abb. 25) liegt ein exponentielles Risswachstum mit der aufgetragenen Kraft vor. Unabhängig von dem Wassergehalt der Atmosphäre ist die Steigung ähnlich, allerdings liegen höhere Rissgeschwindigkeiten bei gleicher Kraft vor (blaue und grüne Symbole in Abb. 25), wenn der Wassergehalt in der Atmosphäre erhöht wird, so dass das Verhalten in Region I dem korrosiven Angriff des Wasser auf das Glas an der Risspitze zugeschrieben wird [Wie67]. Die Geschwindigkeit kann berechnet werden über

$$v^I = A \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0} \right)^m \exp \left(- \frac{\Delta E_A - bK}{RT} \right) \quad (15)$$

Abhängigkeit der Rissentwicklung von der Umgebung

mit p_{H_2O} = Partialdruck des Wassers in der Atmosphäre, p_0 = totale Atmosphärendruck, R = Gaskonstante [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], T = Temperatur [K], K = Spannungsüberhöhung an der Risspitze [$\text{MPa m}^{-0,5}$] und A , m , ΔE_A und b = Fitfaktoren.

In Region II ist die Rissgeschwindigkeit komplett unabhängig von der aufgebrachten Kraft. Je höher der Wassergehalt, bei desto höheren Rissgeschwindigkeiten liegt das Plateau. Das Verhalten kann mit der Annahme erklärt werden, dass in Region II die Rissgeschwindigkeit durch Wasserdiffusion an die Risspitze kontrolliert ist und mit

$$v^{II} = v_0 p_{H_2O} D_{H_2O} \quad (16)$$

beschrieben werden kann, wobei D_{H_2O} den Diffusionskoeffizienten von Wassermolekülen in Luft darstellt.

Bei weiterer Erhöhung der Kraft wird Region III erreicht in der die Rissgeschwindigkeit analog zu Region I exponentiell von der Kraft abhängt, die Steigung ist hier aber wesentlich stärker. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_c repräsentiert hierbei das Ende von Region III und es kommt zum Ermüdungsbruch. In späteren Arbeiten wird es üblich die Rissgeschwindigkeiten als Funktion der Spannungsüberhöhung K_I aufzutragen.

Vor allem die Region I der Wiederhorn'schen Kurve ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da der exakte Mechanismus noch nicht vollständig verstanden ist. Ausgehend von der Griffith-Gleichung [Gri21] wurde angenommen, dass beide Prozesse Wasserdiffusion zu und Wasseradsorption an der Risspitze zu einer lokalen Erniedrigung des Oberflächenbruchenergie γ_f führt [Oro34]. Nicht nur für Wasser gilt die Wiederhorn'sche Beobachtung, sondern auch in Ammoniak, Hydrazin und Formamid-Atmosphären kommt es zu einer Stresskorrosion, was an der strukturellen Ähnlichkeit der Moleküle liegt, die jeweils ein freies Elektronenpaarorbital und auf der Gegenseite ein Proton besitzen [Mic83]. Auf der anderen Seite findet in Umgebungsatmosphären, die aus Molekülen bestehen, die diesen strukturellen Aufbau nicht aufweisen, wie beispielsweise Stickstoff, Nitrobenzol oder Acetonitril keine Spannungskorrosion statt [Mic83].

Wiederhorn [Wie74] drückt die Korrelation zwischen Risswachstumsgeschwindigkeit in der Region I und Spannungsüberhöhung durch ein einfaches Potenzgesetz aus

$$\log v^I = \log A' + N \log K \quad (17)$$

mit $A' = \text{Konstante}$ und $N = \text{Ermüdungsparameter}$. Sowohl A' als auch N sind abhängig vom Material und den Umgebungsbedingungen [Dwe95], [Sgl99], [Der04]. Die Steigung N in einer Auftragung von der Risswachstumsgeschwindigkeit v gegen Spannungsüberhöhung K zeigt dabei die Resistenz des Materials gegen die Ermüdung (Abb26). Dabei gilt: je höher der Wert, desto weniger stark neigt das Material zu unterkritischem Risswachstum bei konstanten äußeren Bedingungen. Auf der anderen Seite zeigt der Parameter N die Korrosivität der Umgebungsbedingungen bei gleicher Probe aber unterschiedlichen Bedingungen an [Der04] (Abb. 26).

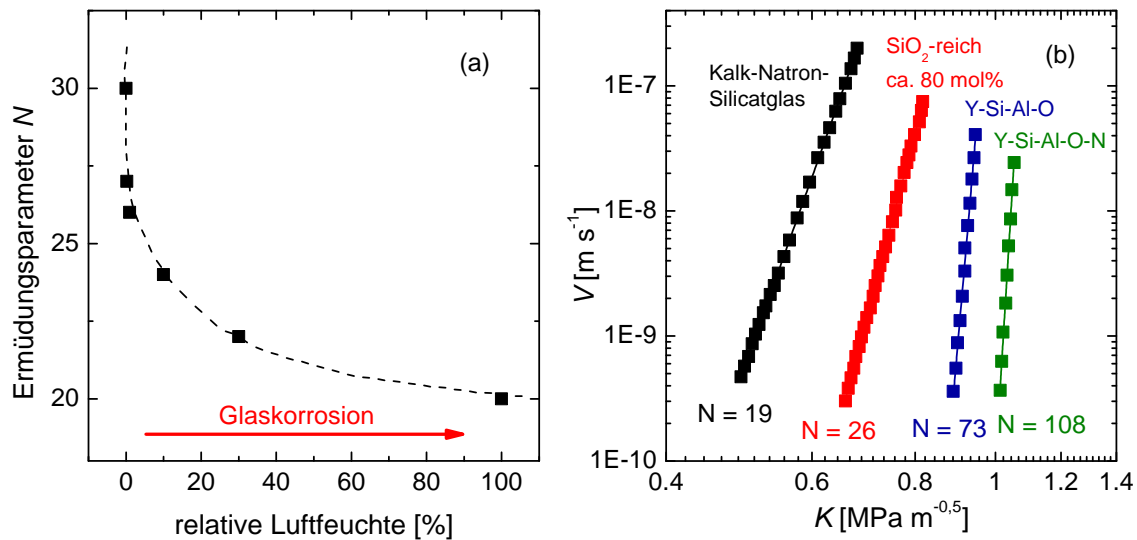


Abbildung 26: Ermüdungsparameter N als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit in Kalk-Natron-Gläsern mit Daten der Region I aus Ref. [Wie67] (a). Risswachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Spannungsüberhöhung an der Rissspitze für Kalk-Natron-Silicatglas (schwarze Quadrate), Silica-reiches Glas (rote Quadrate), Y-Si-Al-O-Glas (blaue Quadrate) und Y-Si-Al-O-N-Glas (grüne Quadrate) nach Ref. [Der04] (b).

Durch Anpassen des Potenzgesetzes (Gl. 18) an die Kurven der Region I aus Abb. 25 (Wiederhorn-Kurven) konnte der Ermüdungsparameter von Kalk-Natron-Gläsern in verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten bestimmt werden. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte (ansteigendem korrosiven Verhalten der Atmosphäre) nimmt das unterkritische Risswachstum zu, was zu einer geringeren Steigung im V - K -Diagramm und somit einer Abnahme in N führt (Abb. 26a). Auf der anderen Seite steigt die Resistenz gegen Ermüdung deutlich mit der Bindungsstärke an. Für kommerzielle Kalk-Natron-Gläser wurden Werte für N zwischen 19 und 21 dokumentiert [Dwe95], [Der04]. Mit steigendem SiO₂-Gehalt und damit einhergehender höheren Netzwerkverknüpfung (und Bindungsstärke) steigt N an und erreicht im Fall von Kieselglas Werte von bis zu 40 [Sgl99], [Dab85], [Mur96]. Die vollvernetzten Y-Si-Al-O-Gläser besitzen deutlich stärkere Bindungen, was auch durch eine Härte von 7,9 GPa angedeutet wird, und zeigen daher höhere Werte in N . Ein zusätzlicher Einbau von Stickstoff, was

ebenfalls zu einer Bindungsstärkung führt (Härte: 9,5 GPa), hebt die Resistenz gegen unterkritisches Risswachstum erneut an [Der04] (Abb.26b).

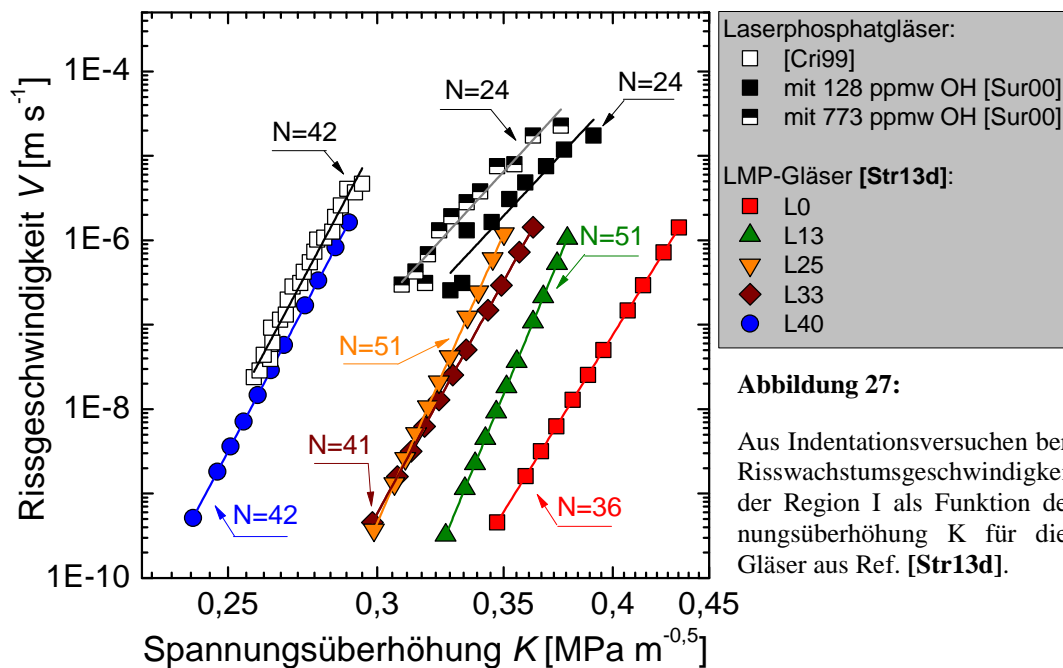
Die Rissentwicklung über ein kurzes Zeitintervall von einer Stunde direkt nach der Belastung durch den Indenter zeigt das unterkritische Risswachstum für verschiedene Zusammensetzungen innerhalb des Li-Mg-Metaphosphatglassystems bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 und 65% sowie für Gläser der MCAS-Reihe bei $RH = 30\%$. In beiden Fällen kann aus der temporalen Entwicklung der Risslänge (Gl. 20) die Risswachstumsgeschwindigkeit V durch die Ableitung dc/dt beschrieben werden (Gl. 21).

$$c = Bt^n \quad (20)$$

und

$$\frac{dc}{dt} = V = nBt^{n-1} \quad (21)$$

mit n =Wachstumsexponent und B = Konstante. Parallel wird die Spannungsüberhöhung K_I an der Risspitze mit dem Ansatz von Niihara [Nii82] (Gl. 13) für jede Risslänge bestimmt. Die Auftragung im V - K -Diagramm ermöglicht die Bestimmung des Ermüdungsparameters N .



Für die LMP-Gläser können Werte für N zwischen 36 (Li-frei) und 51 (L25) bestimmt werden und stehen mit Daten aus der Literatur in Einklang. Dort wurde der Einfluss der Chemie an-

hand von Laser-Phosphatgläsern bereits diskutiert [Cri99], [Lee00], [Sur00]. Diese relativ korrosionsstabilen Gläser zeigen Werte in N zwischen 24 (graue Symbole in Abb. 27) [Sur00] und 42 (weiße Symbole in Abb. 27) [Cri99]. Der Einfluss von inkorporiertem Wasser in den Gläsern wurde durch die beiden grauen Versuchsreihen dokumentiert und zeigt an, dass Wassergehalte zwischen 100 und 700 ppm vernachlässigbar im Hinblick auf die Resistenz gegen Ermüdung sind. Die Unterschiede in N bei den LMP-Gläsern können auf die unterschiedlichen chemischen Verhältnisse von Li zu Mg zurückgeführt werden. Somit zeigt das Li-freie Metaphosphatglas mit $N = 36$ die geringste Resistenz gegen die Ermüdung. Li-Zugabe führt zu einem Anstieg des Wertes auf 51 bei einem Li:Mg-Verhältnis von 2:1, was einer Ladungsäquivalenz der Ionen im Glas entspricht. Bei weiterer Li-Zugabe sinkt N wieder ab. Aufgrund einer zu starken Reaktion zwischen Glas und Wasser der Atmosphäre mit anschließender Gelbildung kann für das Li-Metaphosphat-Endglied kein Risswachstum bei $RH = 65\%$ aufgezeichnet werden. Die Entwicklung des Ermüdungsparameters über den relativen Li-Gehalt ist in Abb. 28 dargestellt. Dort wird anhand einer Normierung von N auf den Ermüdungsparameter des Li-freien Glases $N_{Li-frei}$ die relative Änderung der Resistenz gegen unterkritisches Risswachstum als Funktion der Chemie gezeigt. Dabei wird eine maximale Abweichung von linearer Additivität bei Ladungsneutralität (Li:Mg-Verhältnis ca. 2:1) für die Versuchsbedingungen $p_{H_2O} = 1169 \text{ Pa}$ ($RH = 50\%$) und $p_{H_2O} = 1568 \text{ Pa}$ ($RH = 65\%$) gefunden [Str13d].

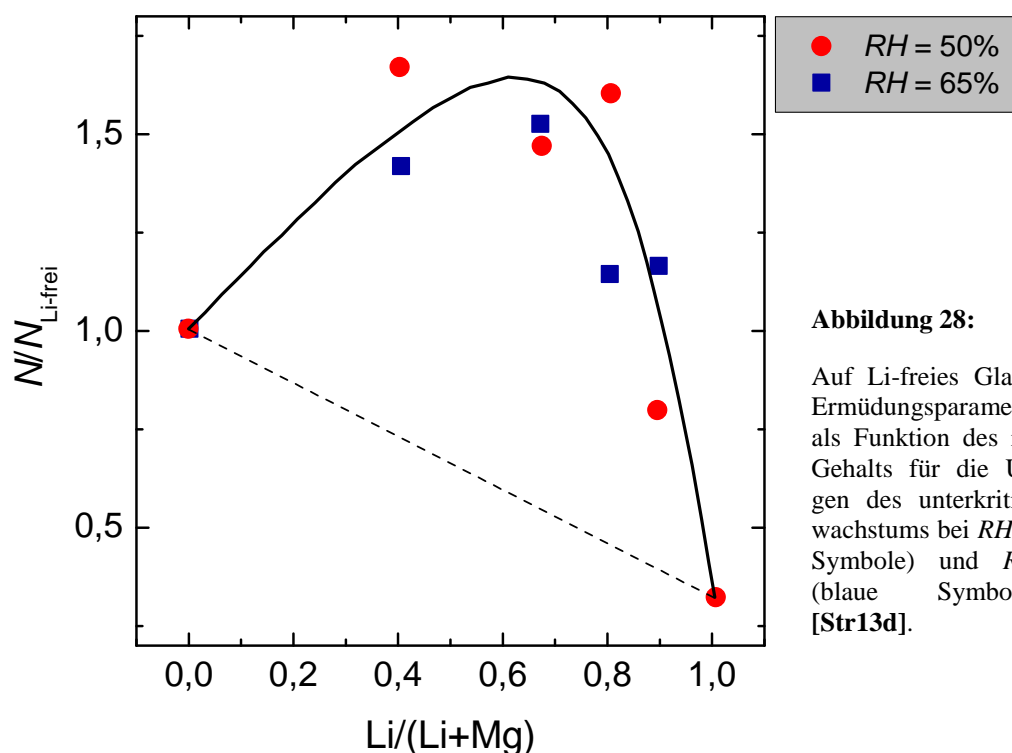


Abbildung 28:

Auf Li-freies Glas normierter Ermüdungsparameter $N/N_{Li-frei}$ als Funktion des relativen Li-Gehalts für die Untersuchungen des unterkritischen Risswachstums bei $RH = 50\%$ (rote Symbole) und $RH = 65\%$ (blaue Symbole) nach [Str13d].

Obwohl die Gläser der MCAS-Reihe eine identische Zusammensetzung aufweisen und sich lediglich in ihrer thermischen Vorgeschichte und somit im freien Volumen unterscheiden, kann dennoch ein verstärktes unterkritisches Risswachstum in den Langzeit-getemperten Proben registriert werden. Der Einfluss der fiktiven Temperatur auf das unterkritische Risswachstum ist anhand von vier Proben der MCAS-Reihe in Abb. 29 gezeigt.

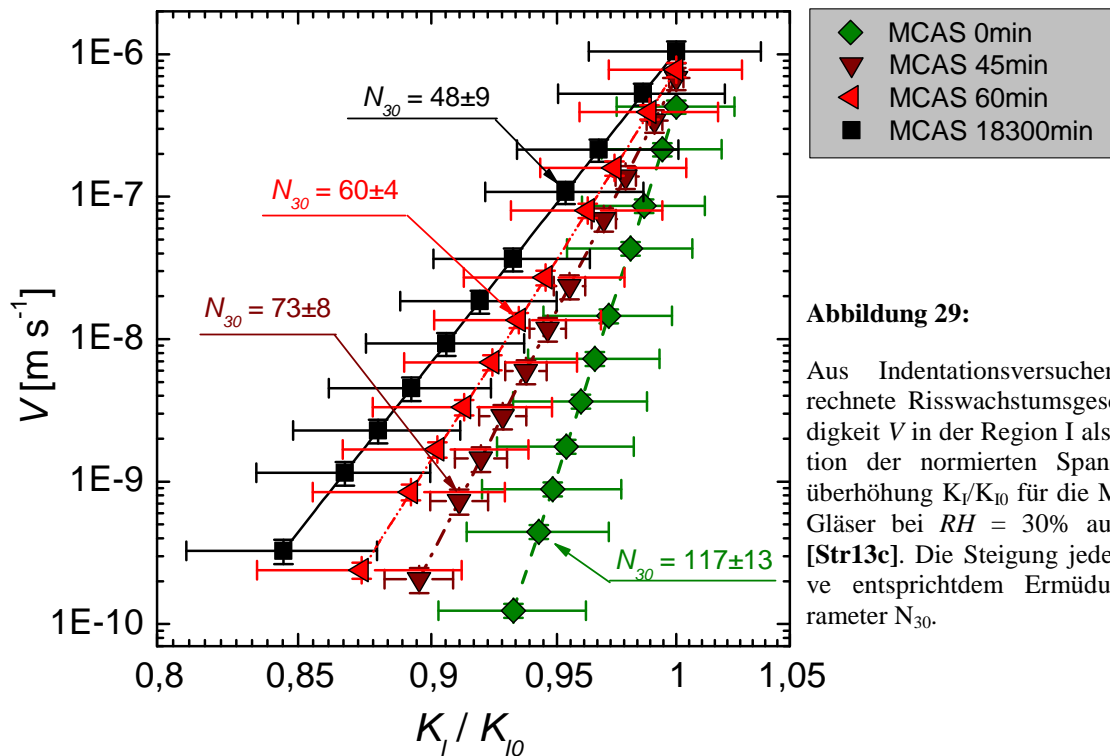


Abbildung 29:

Aus Indentationsversuchen berechnete Risswachstumsgeschwindigkeit V in der Region I als Funktion der normierten Spannungsüberhöhung K_I/K_{I0} für die MCAS-Gläser bei $RH = 30\%$ aus Ref. [Str13c]. Die Steigung jeder Kurve entspricht dem Ermüdungsparameter N_{30} .

Zur Übersichtlichkeit wurde jeder Wert zur Spannungsüberhöhung K_I auf K_{I0} normiert, der die Spannungsüberhöhung unmittelbar nach dem Eindruck repräsentiert. Die so modifizierte Ermüdungskurve (V - K_I/K_{I0} -Kurve, Abb. 29) zeigt, dass Tempern zu einem Abfall des Ermüdungsparameters N_{30} führt und somit die Resistenz gegenüber unterkritischem Risswachstum deutlich schwächer ist ($N_{30} = 48$) als für abgeschreckte Gläser derselben Zusammensetzung ($N_{30} = 117$). Die hier untersuchten Aluminosilicatgläser folgen somit dem Trend, der bereits in Kalk-Natron-Gläsern mit unterschiedlicher fiktiver Temperatur beobachtet wurde [Koi06]. Generell weisen Gläser mit hoher fiktiver Temperatur eine geringere Härte (Abb. 7) und tendieren somit stärker zu plastischer Deformation als Gläser mit niedriger fiktiver Temperatur. Es wird angenommen, dass die erleichterte plastische Verformung bei Belastung zu einer größeren Resistenz gegen unterkritisches Risswachstum führt [Koi06]. Neben dem klassischen unterkritischen Risswachstum kann es in wasserhaltiger Umgebung in Abhängigkeit von den

Umgebungsbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) zu einer Änderung der Rissspitzengeometrie (Abstumpfung) [Cha62], [Hil65], [Ban84], [Ito82] kommen. Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit kann Wasser in bereits vorhandenen Rissen kondensieren. Diese Rissspitzenkondensation wird mit anomal hoher Risswachstumsgeschwindigkeit verknüpft [Wie67].

4.2 Rissspitzenabstumpfung

Eine dieser Abweichungen wird durch die Veränderung der Rissspitzengeometrie hervorgerufen. Die Rissspitzengeometrie hat einen empfindlichen Einfluss auf die Rissausbreitung und die Geschwindigkeit mit der diese fortschreitet. Im Fall von höheren Wasserdampfpartialdrücken konnte festgestellt werden, dass eine deutlich größere Kraft benötigt wird um einen bereits vorhandenen Riss zum Weiterwachsen zu bringen. Diese verstärkte Resistenz gegen das Risswachstum konnte mit einem Anstieg des Rissspitzenradius bzw. einer Abstumpfung der Rissspitze, während der Verweilzeit des Glases unter den „feuchten“ Bedingungen, erklärt werden [Ban84]. Diese Abstumpfung wurde zuerst an einem SiO_2 -Glas beobachtet, welches durch Lagerung in Wasser einen signifikanten Anstieg des Radius der Rissspitze von 1,5 nm auf 5 nm zeigte [Ban84]. Als möglicher Mechanismus der Rissspitzenabstumpfung wurde das Herauslösen und Ausfallen von amorphem SiO_2 vorgestellt [Ito82]. Dieses Modell geht davon aus, dass an einer Position weit entfernt von der Rissspitze die Rate der Auflösung erhöht ist (aufgrund des größeren Kurvenradius), während direkt an der Rissspitze eine Übersättigung der Lösung vorliegt und es zum Ausfallen von SiO_2 kommt. Dabei kommt es zu Beginn des Prozesses zu einem rapiden Anstieg von Rissspitzenradius und Festigkeit (E-Modul) an der Rissspitze. Im Folgenden nimmt allerdings die Übersättigung der Lösung an der Rissspitze ab und die Rate der Ausfällung erniedrigt sich, was zu einem immer langsameren Anstieg des Radius führt und im Fall von SiO_2 Werte von ca. 5 nm nicht übersteigt [Ban84].

4.3 Kapillare Rissspitzenkondensation

Der weitere Prozess, der zu einer Veränderung der Risswachstumsgeschwindigkeit führt, ist die kapillare Rissspitzenkondensation an der Rissspitze. Die Möglichkeit dieses Phänomens wurde bereits von Wiederhorn [Wie67] diskutiert und mit einer relative Luftfeuchtigkeit > 30% assoziiert. Das Auftreten von Kondensationsprodukten bedeutet, dass ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Flüssig- und der Dampfphase vorliegen muss. Diese Bedingung ist auch bei voranschreitendem Riss gegeben, solange die transportierte Masse an Wasserdampf zu der Rissspitze größer ist als die kombinierte Rate an Rissspitzenbewegung und Wasserverbrauch für das Aufbrechen von Bindungen während des Risswachstums. Die Kapillarkondensation wird durch die Kelvin-Gleichung beschrieben, die die Krümmung einer Oberfläche in Relation zu dem korrespondierendem Gleichgewichtsdampfdruck setzt.

$$\frac{p_r}{p_s} = \exp\left(\frac{\gamma M}{r \rho R T}\right) \quad (18)$$

Mit p_r = Gleichgewichtsdampfdruck [Pa] über eine gekrümmte Oberfläche mit dem Radius r [m], der molaren Masse M [kg mol⁻¹], der Dichte ρ [kg m⁻³] und der Oberflächenspannung γ [J m⁻²]; p_s ist der Gleichgewichtsdampfdruck über einer flachen Oberfläche. Anhand der Kelvin-Gleichung (Gl. 18) kann die benötigte Grenzfeuchtigkeit RH_c , die benötigt wird um Kapillarkondensation stattfinden zu lassen, in Abhängigkeit von dem Rissspitzenradius r und der Temperatur berechnet werden. Abb. 30a zeigt sechs isotherme ($T = 273, 283, 293, 303, 313$ und 323 K) Modellkurven für die Abhängigkeit von RH_c als Funktion von r . Für die Radien 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 wurden die Grenzfeuchtigkeiten zur Erzeugung von Kapillarkondensation abgelesen und als Wasserdampfpartialdruck über das Temperaturintervall 273 – 323 K pro Radius aufgetragen (Abb. 29b).

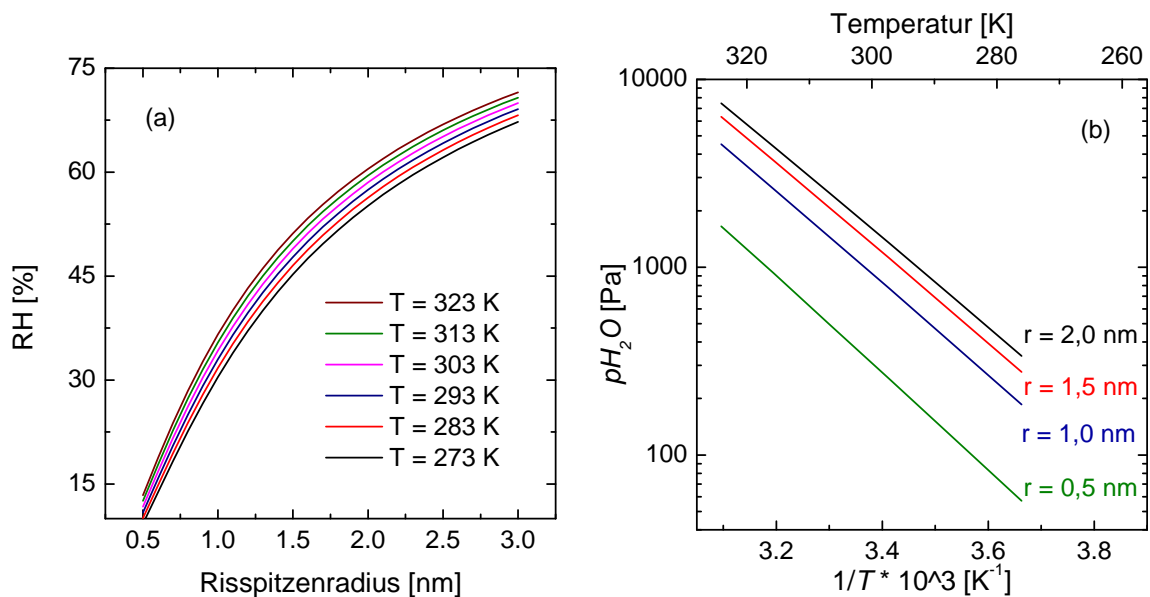


Abbildung 30: Kritische relative Luftfeuchtigkeit zum Einsetzen von Kapillarkondensation als Funktion des Rissspitzenradius für Temperaturen im Bereich von 273 – 323 K (a) und daraus abgelesene Grenzfeuchtigkeiten als Funktion der Temperatur für die Radien 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 nm (b).

Die Region oberhalb jeder Kurve spiegelt die benötigten Bedingungen zur Rissspitzenkondensation gemäß der Kelvin-Gleichung wieder. Mit steigendem Rissspitzenradius wird daher ein immer größerer p_{H_2O} benötigt um die Kondensation einsetzen zu lassen, da die Krümmung, die zu einer Reduzierung des erforderlichen Dampfdrucks führt, geringer wird. Bei einer Annahme von 1,5 nm Rissspitzenradius nach Bando et al. [Ban82] und Ito & Tomozawa [Ito82] für eine atomar scharfe (nicht durch Rissspitzenabstumpfung beeinflussten) Rissspitze beträgt die Dampfdruckreduzierung p_r/p_s bei Raumtemperatur (293 K) ungefähr 0,5. Somit kommt es ab 50% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur zur kapillaren Kondensation an der Rissspitze (vgl. Abb. 30a).

Wie stark das Wasser der Umgebungsatmosphäre Einfluss auf die Rissinitiiierung bzw. die Rissausbreitung nimmt, ist abhängig von der chemischen Stabilität der Gläser. Im Fall von Silicatgläsern führt das Wasser zu einer Zerstörung der Si-O-Si-Bindungen im Glasnetzwerk. Die Depolymerisation in Folge von einer Aufspaltung der Bindungen der Netzworkebildner untereinander wird als Glaskorrosion bezeichnet. Ausgehend von einem Floatglas kommt es nach Clark et al. [Cla79] zu einem Austausch von Natriumionen des Glases mit Wasserstoffionen des Wassers und somit zu einer Ausbildung einer hydratisierten Si-OH-Schicht. Im Fall von Phosphatgläsern wird von der Reaktion



ausgegangen [Cri99]. Die chemische Stabilität ist aufgrund der einen Doppelbindung innerhalb des PO_4^{3-} -Tetreaders wesentlich geringer als in einem SiO_2 -basierten Glas, so dass diese Gläser nach kurzer Zeit massive Korrosion an der Oberfläche zeigen. Die Beobachtung der Rissentwicklung in Phosphatgläsern ist daher besonders interessant. In Studien zum Risswachstum von Phosphatgläsern unter Variation von Umgebungstemperatur und -atmosphäre, mit unterschiedlichem Wasserdampfpartialdruck, konnten die in Kap. 4.1 – 4.3 beschriebenen drei Regionen charakterisiert werden, in denen die Rissentwicklung unterschiedlich verläuft [Cri99], [Lee99], [Sur00] (Abb. 31).

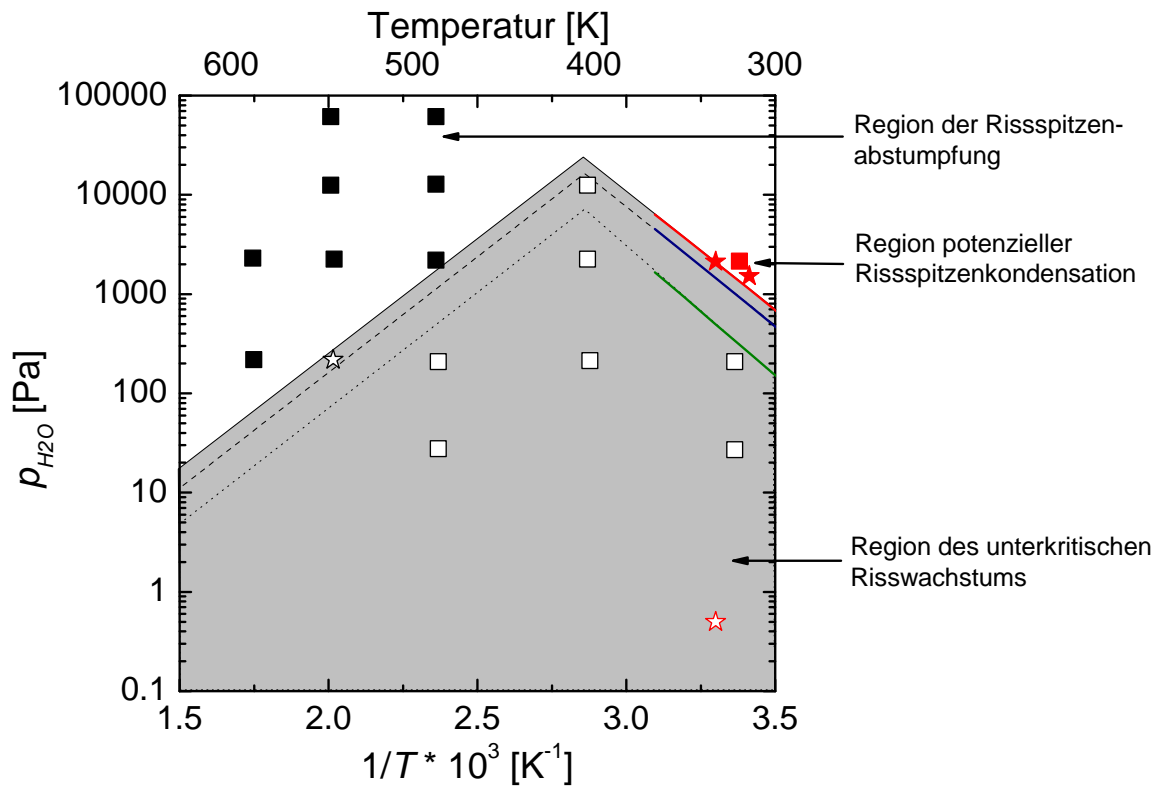


Abbildung 31: Wasserdampfpartialdruck als Funktion der (inversen) Temperatur mit den drei gekennzeichneten Regionen der Risspitzenabstumpfung (geschlossene, schwarze Quadrate), des unterkritischen Risswachstums (offene, weiße Quadrate) und der Kapillarkondensation (geschlossenes, rotes Quadrat). Die roten Sterne repräsentieren die Umgebungsbedingungen der LMP-Gläser [Str13d] für Kapillarkondensation (geschlossen) und unterkritisches Risswachstum (offen). Zum Vergleich sind die Kurven für die Radien 0,5, 1,0 und 1,5 nm aus Abb. 24 b eingetragen.

Über einen Bereich, in dem relativ geringe Wasserdampfpartialdrücke vorherrschen, findet das unterkritische Risswachstum analog zu den Beobachtungen von Wiederhorn [Wie67] über ein großes Temperaturintervall statt und folgt den Gesetzmäßigkeiten aus Gl. 21 (grauer Be-

reich in Abb. 31). Bei hohen Wasserdampfpartialdrücken und somit einer hohen Luftfeuchtigkeit kommt es auch aufgrund der erhöhten Reaktivität der Phosphatgläser zu einem starken Lösungs- und Ausfällungsprozess an der Rissspitze, der zu einer Abstumpfung dieser führt, was allerdings eher bei Temperaturen deutlich über Raumbedingungen beobachtet wird. Die schwarzen Quadrate in Abb. 31 markieren Bedingungen, bei denen die Rissspitzenabstumpfung auftrat [Cri99]. Die Region der kapillaren Rissspitzenkondensation findet ebenfalls bei erhöhter Luftfeuchtigkeit zwischen 0 und 100 °C statt (rotes Quadrat aus Ref. [Cri99], rote Sterne aus [Str13d]). Allerdings steigt der benötigte Wasserdampfpartialdruck mit der Temperatur stark an (Abb. 29 a), so dass die Kondensationsbedingungen am ehesten bei Raumtemperatur erreicht werden können, wo bereits ca. 50% relative Luftfeuchtigkeit ausreichen. Die bereits beschriebene Abhängigkeit von dem Rissspitzenradius ist in Abb. 31 durch drei Linien für die Radien 0,5 (grün), 1,0 (blau) und 1,5 nm (rot) angedeutet. Bei Erfüllung der Bedingungen für kapillare Kondensation können im Fall von den untersuchten LMP-Gläsern Kondensationsspuren mit einer Länge bis zu 30 µm erreicht werden (Abb. 32) [Str13d].

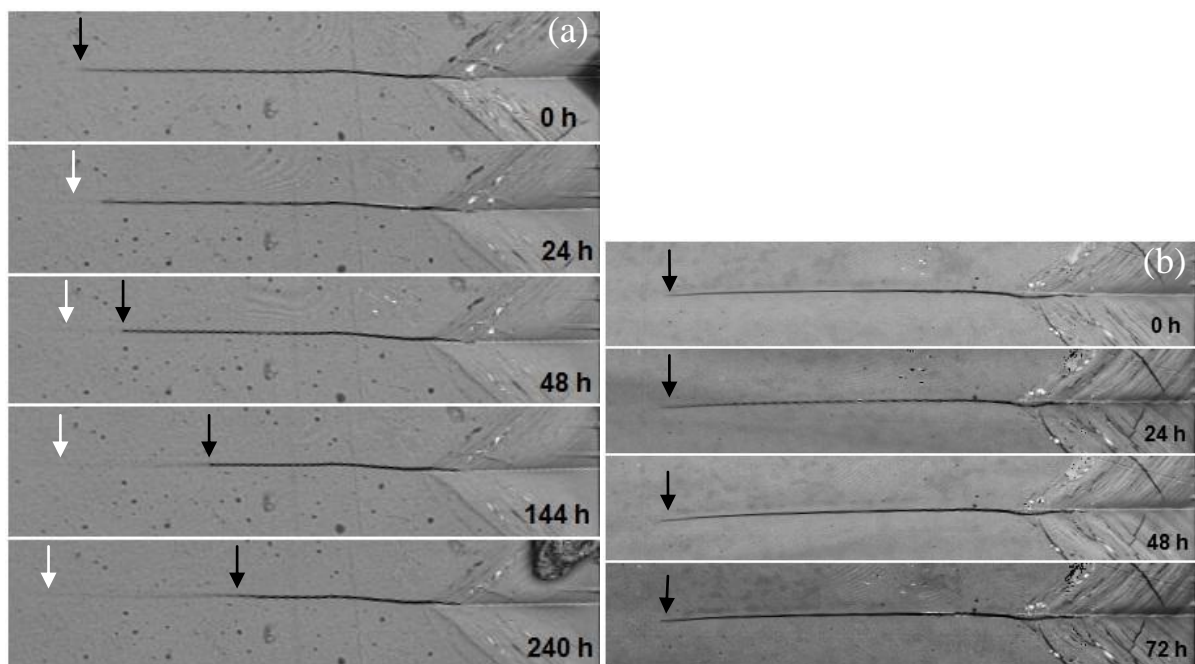


Abbildung 32: Aufnahme des 3D-Laser-Mikroskops der totalen Risslänge c (weiße Pfeile) und der offenen Risslänge l (schwarze Pfeile) des Glases $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{MgO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ bei ansteigender Lagerungszeit bis zu 240 Stunden unter Wasserdampfpartialdruck von 1168 Pa (entspricht ca. 50% Luftfeuchtigkeit) (a) und unter inerter N_2 -Atmosphäre ($P = 9,81 \text{ N}$). Die Größe jedes Bildes ist $100 \times 20 \text{ µm}^2$ aus Ref. [Str13d].

Bereits nach 24 Stunden kann an einem stark Li-haltigen (40 mol%) Metaphosphat die Ausbildung einer Kondensationsspur festgestellt werden, die über die gesamte Dauer des Versuchs stetig anwuchs (Abb. 32a). Die ungefähre Position des Meniskus‘ in dem geöffneten,

ungefüllten Riss ist durch die schwarzen Pfeile markiert. Im Vergleich dazu zeigt die identische Probe unter inerter Atmosphäre (N_2) bei einem Wasserdampfpartialdruck von 0,5 Pa (entspricht einem Wassergehalt von 5 ppmv) über einen Zeitraum von 72 Stunden keine Kapillarkondensation (Abb. 32b), da der lokale Taupunkt an der Rissspitze aufgrund des geringen Wassergehalts in der Atmosphäre nicht erreicht wird (Abb. 29). Die für die LMP-Gläser gezeigte Kapillarkondensation in Abb. 31a ist mit anormal hohen Risswachstumsgeschwindigkeiten verknüpft [Wie67], womit ein Fortschreiten der Rissspitze in Abb. 26a (weiße Pfeile) zu erklären ist (Kap. → 4.1). Die Beobachtungen der Rissspitzenkondensation kann zudem durch Wassersorptionsversuche an den LMP-Glasreihen bekräftigt werden. In einem Klimaschrank bei den Bedingungen $T = 60^\circ\text{C}$ und $p_{H_2O} = 18920 \text{ Pa}$ ($RH = 95\%$) wurden Metaphosphaatgläser mit unterschiedlichem relativen Li-Gehalt ausgelagert und in Tagesabständen gewogen. Die Gewichtszunahme der Gläser ist dabei auf die Sorption von Wasser in Folge der Auslagerung zurückzuführen und spiegelt die Korrosionsanfälligkeit gegenüber Wasser wider [Str13d]. Analog zu dem Ermüdungsparameter liegt in der Sorptionsrate pro Probenoberfläche y (blaue Kurve in Abb. 33) eine negative Abweichung von der Additivität vor, was einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit in den Mischgläsern entspricht. In Übereinstimmung mit der Sorptionsrate y zeigt auch die Kondensationsrate u , die z.B. aus Abb. 32a berechnet werden kann, einen ähnlichen Verlauf mit einer maximalen negativen Abweichung in den stark Li-haltigen Proben (Abb. 33). Wie bereits für Silicatgläser gezeigt wurde (z.B. [Tom96]) laufen die Prozesse der Wasseradsorption an der Oberfläche als auch Wasserabsorption (Löslichkeit) im Glas gekoppelt ab und sind am unterkritischen Risswachstum der Li-Mg-Metaphosphatgläsern beteiligt. Die Adsorption wird sich stark mit dem p_{H_2O} der Atmosphäre ändern, so dass es zusätzlich zur Kelvin-Gleichung (Gl.18) unter den genannten Bedingungen zur Kondensation aufgrund der Wasseradsorption an den Rissflanken und dem anschließenden Fließen und Füllen des Risses kommt. Aufgrund des stark hygroskopischen Verhaltens von Phosphoroxid, können Kondensationslängen von bis zu 30 μm erreicht werden (Abb. 32a), die bis dato über in-situ AFM beobachteten Rissspitzenkondensationen von 100 – 2000 nm in Kiesel- und Kalk-Natron-Silicatgläsern weit überschreiten [Won06], [Gri08]. Bereits Howes & Szameitat [How84] zeigten eine erhöhte Wasseraufnahme in Kalk-Natron-Silicatglas, wenn ein Riss vorhanden ist, was unter der Annahme einer Rissöffnung von 1 μm zu einer Rissfüllung von $\approx 65\mu\text{m}$ führen könnte.

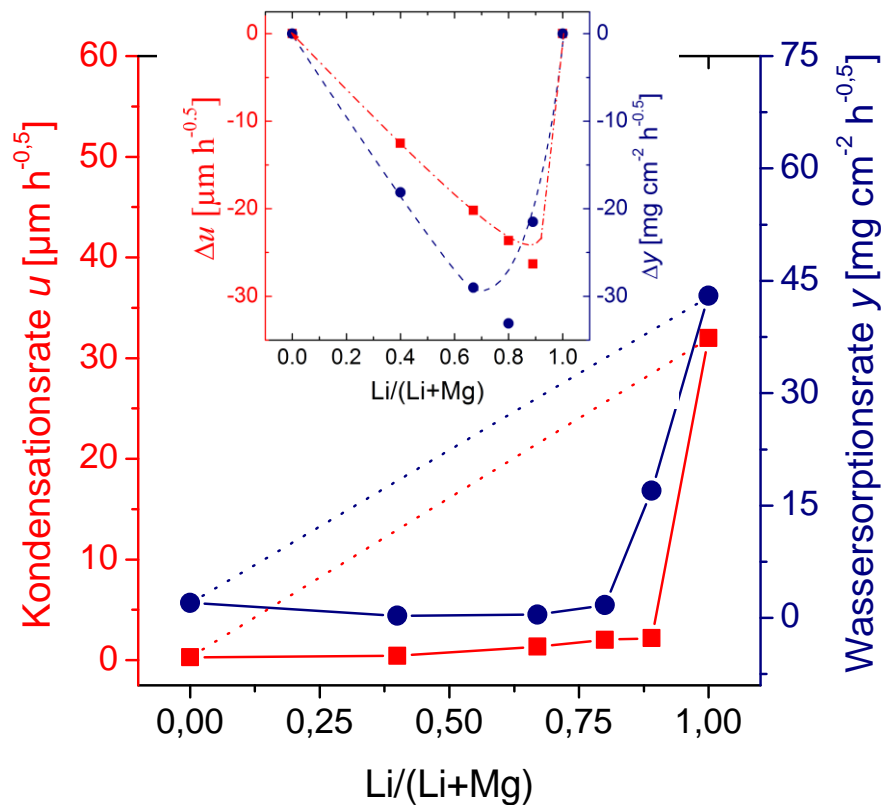


Abbildung 33:

Kondensationsrate u (rote Kurve, linke Ordinate) und Wassersorptionsrate y (blaue Kurve, rechte Ordinate) als Funktion des relativen Li-Gehalts nach [Str13d].

Die Ausbildung der Kapillarkondensation ist allerdings auch stark abhängig von der Fähigkeit des Glases Wasser zu absorbieren (Wasserlöslichkeit im Glas). So fanden Lee & Tomozawa [Lee99] und Suratwala et al [Sur00] in Phosphatgläsern eine Abhängigkeit vom im Glas eingelagerten Wasser, wobei Gläser mit geringerem Wassergehalt ein größeres Potenzial zur Wasseraufnahme zeigten. Aus dem Grund wurde mit den Li-Mg-Metaphosphaten ein Glas-system mit schwacher chemischer Resistenz gegen Wasser ausgewählt um möglichst große Effekte zu erhalten.

4.4 Mischoxideffekt

Die beobachtete Abweichung vom linearen kompositionellen Trend im unterkritischen Risswachstum bzw. in der Kondensation und Sorption von Wasser kann als Mischoxideffekt aufgefasst werden. Dieser ist u.a. bekannt für die volumetrischen Glaseigenschaften Dichte, Härte, E-Modul und Querkontraktion. So konnte in Na-Li-Oxidgläsern bereits ein ähnlicher Effekt mit einer maximalen Abweichung bei einem relativen Li-Gehalt $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Na}) = 0,5$ dokumentiert werden [Moh12]. Unter Annahme von konstanter Packungsdichte über den gesamten Zusammensetzungsbereich, können die Änderungen in der Vickershärte dem unterschiedlichen Anteil an plastischer Deformation zugeschrieben werden [Moh12], [Fai10]. Der Anteil

an plastischer Deformation wird durch Netzwerkandler, die Gleitpfade im Glasnetzwerk schaffen [Ern68], begünstigt [Fai10]. In Mischalkaligläsern ist jedoch die Ionenbeweglichkeit reduziert stark ist, weshalb das gesamte Glasnetzwerk mehr rigide reagiert. In Mischoxidgläsern des Systems Li-Mg-Metaphosphat wurde ebenfalls eine positive Abweichung der Vickershärte von der Linearität gefunden, allerdings bei einem Li-zu-Mg-Verhältnis von 2:1, was auf eine maximal reduzierte Ionenbeweglichkeit bei äquivalenter Ladung deutet [Str13d].

Dass dieser Mischoxideffekt auch in den oberflächenkontrollierten Eigenschaften, die die Rissentwicklung maßgeblich beeinflussen, auftritt, ist dagegen eine neue Beobachtung und kann ebenfalls auf die eingeschränkte Ionenbeweglichkeit in den Mischoxidgläsern zurückgeführt werden [Str13d]. Die reduzierte Sorptionsrate spricht für eine geringere Wasserdiffusion in das Glas, was wiederum zu einer geringeren Auflösungsrate der P-O-P-Bindungen führt und somit die Mischoxidgläser gegen Ermüdung stabilisiert.

5. Fazit

Die Entwicklung von immer mehr schadenstoleranten Gläsern ist eine der Hauptaufgaben der modernen Glasindustrie und erfordert ein fundiertes Know-how der (mikro-)mechanischen Eigenschaften von Glas. Durch die Parameter des Bruchwiderstands und der Sprödigkeit der Gläser kann die Schadentoleranz charakterisiert werden. Wie gezeigt wurde, sind diese Eigenschaften maßgeblich abhängig von der Glaschemie, der Glasvorgeschichte bezüglich Druck und Temperatur (Abkühlgeschwindigkeiten) und der Interaktion des Glases mit der Umgebung. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit sollte zur Entwicklung von schadenstoleranten Gläsern vor allem ein gesteigertes Augenmerk auf die thermische Vorgeschichte gerichtet werden. Durch Regelung der fiktiven Temperatur kann neben den elastischen Eigenschaften sowie der Härte auch die Sprödigkeit der Gläser eingestellt werden. Dabei führt schnelles Abschrecken zu offeneren Strukturen und geringeren Härten. Zeitgleich erlauben diese Netzwerke eine größere Krafteinwirkung ohne Schaden in Form von Rissen, was sowohl durch die Bruchwiderstände als auch durch die Sprödigkeit gezeigt werden konnte. Technologisch ist eine Regulierung der fiktiven Temperatur nur bedingt umsetzbar. Dabei können extrem hohe Abkühlraten vor allem bei Glasfasern erreicht werden, die auch aufgrund dessen eine erhöhte Festigkeit aufweisen. Desweiteren ist auch die Produktion von dünnen Glasplatten technologisch vorstellbar, wobei sich um ein noch spannungsfreies Glas zu bekommen die maximale Abkühlrate mit steigendem Volumen erniedrigt. Für größere Glasblöcke hingegen ist eine Regulierung der Schadenstoleranz über die fiktive Temperatur kaum bzw. nur in sehr eingeschränktem Maße durchführbar.

Weitaus weniger wirkungsvoll als die thermische Glasvorgeschichte ist der Effekt der Kompression auf die Parameter B und CR . Zwar führt auch die Druckminderung beim Erschmelzen zu einer Verbesserung der Schadenstoleranz, allerdings liegen die am meisten schadensresistenten Gläser schon unter Atmosphärendruckbedingungen von 0,1 MPa vor. Eine weitere Verbesserung der Schadenstoleranz wäre demnach nur durch eine zusätzliche Druckminderung möglich. Der Effekt, der durch diese zusätzliche Reduzierung des Drucks auf Vakuumbedingungen erzielt werden könnte, ist wahrscheinlich als vernachlässigbar einzustufen, wenn eine Reduzierung von knapp 6000 MPa die Sprödigkeit lediglich um 40% verändert.

Den geringsten Effekt zeigt die Änderung des Bindungscharakters des Netzwerks. Trotz einer Abnahme von ca. 34% in der Härte, sind sowohl CR als auch B nur gering betroffen und im Vergleich zum thermischen Effekt fast vernachlässigbar. Nichtsdestotrotz ist diese Änderung technologisch relativ leicht umsetzbar, da bei Änderungen der Rohstoffanteile lediglich die

Schmelztemperatur angepasst werden muss. Allerdings muss beachtet werden, dass eine Depolymerisation immer zu chemisch instabileren Gläsern führt, die nur eine eingeschränkte Anwendung zulassen, da es bei Kontakt mit Wasser der umgebenden Atmosphäre zu teilweise starken Korrosionserscheinungen kommen kann. Die Bindungsschwächung in Folge des weniger fest gebundenen Netzwerks führt zwar zu einer Reduktion der Sprödigkeit, allerdings auch zu einer erhöhten Rissbildung (niedrigerer Bruchwiderstand) durch die dichtere Packung. Aufgrund der zusätzlich erhöhten Anfälligkeit gegenüber Wasser neigen ionische Gläser verstärkt zu unterkritischem Risswachstum in feuchter Umgebung und somit zu einer schlechten Resistenz gegen Ermüdung. Daher können gebildete Risse, selbst wenn sie aufgrund der reduzierten Sprödigkeit geringe Risslängen aufweisen, auf kritische Längen anwachsen und zum Bruch führen. Desweiteren können Phänomene der Rissspitzenkondensation, die mit einer hohen Rate an Wassersorption an der Oberfläche einhergeht und mit anormal hohem Risswachstum assoziiert wird, auftreten und die Sprödigkeit maßgeblich beeinflussen.

Durch Ausnutzung des Mischoxideffekts und der damit verbundenen Reduzierung der Ionenbeweglichkeit innerhalb der Glasstruktur können solche Wechselwirkungen mit der Atmosphäre minimiert werden. Allerdings sollte auch dabei beachtet werden, dass eine erhöhte Dichte sowohl zu einer höheren Sprödigkeit als auch einem abnehmenden Bruchwiderstand führt und die Gläser damit eine geringere Schadenstoleranz aufweisen. Desweiteren wird der Bruchwiderstand allein durch den Wassergehalt der Umgebung maßgeblich beeinflusst. In Anwesenheit von Wasser sinkt dieser in Abhängigkeit von der Chemie (und der Anfälligkeit des Glases gegenüber Wasser) deutlich ab. So zeigen sehr beständige, identische MCAS-Gläser allein durch eine Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit von 0 auf 100% eine Reduktion in CR um bis zu 60%. Inwieweit der Bruchwiderstand abnimmt hängt von der Beständigkeit der Gläser gegen Wasser ab. Bei einer Erhöhung der fiktiven Temperatur um knapp 130 K nimmt Bruchwiderstand bei derselben Feuchtigkeitsänderung nur um 30% ab. Ähnliches ist für das unterkritische Risswachstum zu beobachten, welches ebenfalls stark durch Wasseranwesenheit kontrolliert ist. Gläser mit hoher fiktiver Temperatur besitzen eine deutlich höhere Resistenz gegen Ermüdung als Gläser gleicher Zusammensetzung mit niedrigem T_f . Beide Beobachtungen machen deutlich, dass Schadenstoleranz der Gläser neben Zusammensetzung und Struktur auch maßgeblich vom späteren Verwendungsort bzw. dessen Bedingungen abhängig ist. Eine Auslagerung in wasserhaltiger Umgebung führt immer zu einer Reduktion der Schadenstoleranz und sollte daher berücksichtigt werden.

6. Literaturverzeichnis

- [Ans81] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: direkt crack measurements, *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 533-538.
- [Ark85] V.G. Arkhipov, S.Z. Byakova, V.L. Mamoshin, Patent 131856, Russland (1985)
- [Aro79] A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, Indentation deformation-fracture of normal and anomalous glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 31 (1979) 415-428.
- [Ban84] Y. Bando, S. Ito, M. Tomozawa, Direct observation of crack tip geometry of SiO₂ glass by high resolution electron microscopy, *Communications of the American Ceramic Society* (1984) C-36
- [Bar82] G.M. Bartenev, D.S. Sanditov, The strength and some mechanical and thermal characteristics of high-strength glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 48 (1982) 405-421
- [Ber41] E.O. Bernhardt, On microhardness of solids at the limit of kick's similarity law, *Zeitschrift für Metallkunde* 33 (1941) 135-144
- [Bra85] P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of glass structure, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73 (1985) 19-45
- [Büc59] H. Bückle, Process in micro-indentation hardness testing, *Metallurgical Reviews* 4 (1959) 49-100
- [Cha62] R.J. Charles, W.B. Hilling, The kinetics of glass failure by stress corrosion. In: *Union Scientifique, Symposium on mechanical strength of glass and ways of improving it. Charleroi* (1962)
- [Cla79] D.E. Clark, C.G. Pantano, L.L. Hench, Corrosion of glass. In: *Books for Industry and the Glass Industry*, New York (1979)

- [Coh61] H.M. Cohen, R. Roy, Effects of ultrahigh pressures on glass, *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961) 523-524.
- [Cri99] S.N. Crichton, M. Tomozawa, J. S. Hayden, T.I. Suratwala, J.H. Campbell, Subcritical crack growth in a phosphate laser glass, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3097-3104.
- [Da11] N. Da, K.H. Nielsen, J. Kaschta, L. Wondraczek, Formation and structure of (Na, Zn) sulfophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2202-2206.
- [Dab85] T.P. Dabbs, B. R. Lawn, P. L. Kelly, A dynamic fatigue study of soda-lime silicate and borosilicate glasses using small scale indentation flaws,” *Physics and Chemistry of Glasses* 23 (1982) 58-66.
- [Daw64] V.W. Dawihl, G. Altmeyer, On the determination of the resistance to working of heat resistant materials, in particular of hard metal, using the work of crack initiation, *Zeitschrift für Metallkunde* 55 (1964) 231-237.
- [Der04] S. Dériano, A. Jarry, T. Rouxel, J.C. Sangleboeuf, S. Hamshire, The indentation fracture toughness (K_C) and its parameters: the case of silica rich glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (2004) 44-50.
- [Dwe95] P.J. Dwivedi, D.J. Green, Determination of subcritical crack-growth parameters by in-situ observation of indentation cracks, *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995) 2122-2128.
- [Ern68] F.M. Ernsberger, Role of densification in deformation of glass under point loading. *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 545-547.
- [Eva76] A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture toughness determinations by indentation, *Journal of the American Ceramic Society* 59 (1976) 371-372.
- [Fai10] A. Faivre, F. Despetis, F. Guillaume, P. Solignac, M. Ramonda, Role of mobile cations on microplasticity in alumino-phosphate glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 2986-2989.
- [Gon01] J. Gong, Z. Guan, Load dependence of low-load knoop hardness in ceramics: a modified PSR-model, *Material Letters* 47 (2001) 140-144.

- [Gri20] A.A. Griffith, The phenomenon of rupture and flow in solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A221 (1920) 163-198.
- [Gri08] A. Grimaldi M. George, G. Pallares, C. Marlière, M. Ciccotti, The crack tip: a nanolab for studying confined liquids, *Physical Review Letters* 100 (2008) 165505.
- [Gui02] J.P. Guin, T. Rouxel, J.C. Sangleboeuf, I. Melscoet, J. Lucas, Hardness, toughness and scratchability of germanium-selenium chalcogenide glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 1545-1552.
- [Hag79] J.T. Hagan Cone cracks around Vickers indentations in fused silica glass, *Journal of Material Science* 14 (1979) 462-466.
- [Hag80] J.T. Hagan, Shear deformation under pyramidal indentation in soda-lime glass, *Journal of Material Science* 15 (1980) 1417-1424.
- [Hil65] W.B. Hillig, R.J. Charles, In: V.F Zackey, High strength materials. New York, Wiley, (1965) Kap. 17, 682–701.
- [Hir87] K. Hirao, M. Tomozawa, Microhardness of SiO₂ glass in various environments. *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987) 497-502.
- [Hir91] K. Hirao, Z. Zhang, H. Morita, N. Soga, Effect of densification treatment on the mechanical properties of borate glasses, *Journal of the Society of Materials of Japan* 40 (1991) 400-404.
- [How84] V.R. Howes, A. Szameitat, Effect of cracks on water sorption of glass, *Communication of the American Ceramic Society* (1984) C-218.
- [Ing13] C.E. Inglis, Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp notches, *Transactions of the Institute of Naval Architects* 55 (1913) 219-241.
- [Irw58] G. Irwin, *The encyclopedia of physics*, Springer Verlag Heidelberg (1958), Kap. Fracture, 551-589.
- [Ito82] S. Ito, M. Tomozawa, Crack blunting of high-silica glass, *Journal of the American Ceramic Society* 65 (1982) 368-371.

- [Ito00] S. Ito, J. Sehgal, S. Deutschbein, Fictive temperature and fracture behavior of glass, Proceedings ICG Annual Meeting 2000, Amsterdam (2000) S.1
- [Ito04] S. Ito, T. Taniguchi, Effect of cooling rate on structure and mechanical behaviour of glass by MD simulations, Journal of Non-Crystalline Solids 349 (2004) 173-179.
- [Kat10] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 1768-1773.
- [Kru59] A.M. Kruithof, A.L. Zijlstra, Different breaking strength phenomena of glass objects. Glastechnische Berichte 32K (1959) III/1-6.
- [Koi06] A. Koike, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 5522-5530
- [Kur95] C.R. Kurkjian, G.W. Kammlott, M.M. Chaudhri, Indentation behaviour of soda-lime-silica glass, fused silica and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature, Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 737-744.
- [Law79] B.R. Lawn, D.B. Marshall, Hardness, toughness and brittleness: an indentation analysis, Journal of the American Ceramic Society 62 (1979) 347-350.
- [Law80] B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall, Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system, Journal of the American Ceramic Society 63 (1980) 574-580.
- [Law81] B.R. Lawn, V.R. Howes, Elastic recovery at hardness indentations, Journal of Material Science 16 (1981) 2745-2752.
- [Law83] B.R. Lawn, T.P. Dabbs, C.J. Fairbanks, Kinetics of shear-activated indentation crack initiation in soda-lime glass Journal of Material Science 18 (1983) 2785-2797.
- [Lee99] Y.K. Lee, M. Tomozawa, Effect of water content in phosphate glasses on slow crack growth rate, Journal of Non-Crystalline Solids 248 (1999) 203-210.
- [Lon08] N. Lonnroth, C.L. Muhlstein, C. Pantano, Y. Yue, Nanoindentation of glass wool fibers, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 3887-3895.

- [Mam87] V.L. Mamoshin, V.G. Arkhipov, P.I. Buler, L.V. Ivanova, Investigation of Glasses in the Na₂SO₄- ZnSO₄-NaPO₃, *Fizika i Khimiya Stekla* 13 (1987) 510-517.
- [Mam96] V.L. Mamoshin, Theoretical estimation of the possibility of glass formation in sulfate, phosphate, and sulfate-phosphate systems, *Glass and Ceramics* 53 (1996) 166-168.
- [Mar65] D.M. Marsh, Plastic flow in glass, *Proceedings of the Royal Society of London* A279 (1964) 420-435.
- [Mic83] T.A. Michalske, S.W. Freiman, A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica, *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983) 284-288.
- [Moh12] A. Mohajerani, J.W. Zwanziger, Mixed alkali effect on Vickers hardness and cracking, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1474-1479.
- [Mur93] M. Muraoka, K. Ebata, H. Abé, Effect of humidity on small crack growth in silica optical fibers, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 545-550.
- [Nee68] J.E. Neely, J.D. Mackenzie, Hardness and low-temperature deformation of glass, *Journal of Material Science* 3 (1968) 603-609.
- [Nii82] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *Journal of Material Science Letters* 1 (1982) 13-16.
- [Oli92] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation experiments, *Journal of Material Research* 7 (1992) 1564-1583.
- [Oro34] E. Orowan, Mechanical strength properties and real structure of crystals. *Zeitschrift für Kristallographie* A89 (1934) 327-343.
- [Pal57] S. Palmqvist, Metod att Bestämna Segheten hos Spröda Material, särskilt Hardmetaller, *Jernkontorets Annaler* 141 (1957) 300-307.
- [Pet70] K.W. Peter, Densification and flow phenomena of glass in indentation experiments, *Journal of Non-Crystalline Solids* 5 (1970) 103-115.

- [Qui97] J.B. Quinn, G.D. Quinn, Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach, *Journal of Material Science* 32 (1997) 4331-4346.
- [Qui07] G.D. Quinn, R.C. Bradt, On the Vickers indentation fracture toughness test, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 673-680.
- [Rou07] T. Rouxel, Elastic properties and short-to medium-range order in glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 3019-3039.
- [Rou10] T. Rouxel, H. Ji, J. P. Guin, F. Augereau, B. Rufflé, Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear, *Journal of Applied Physics* 107, (2010) 094903.
- [Seh95] J. Sehgal, Y. Nakao, H. Takahashi, S. Ito, Brittleness of glass by indentation, *Journal of Material Science Letters* 14 (1995) 167-169.
- [Seh98] J. Sehgal, S. Ito, A new low-brittleness glass in the soda-lime-silica glass family, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2485-2488.
- [Seh99] J. Sehgal, S. Ito, Brittleness of glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 253 (1999) 126-132.
- [Sel10] P. Sellappan, A. Sharafat, V. Keryvin, P. Houizot, T. Rouxel, J. Grins, S. Esmailzadeh, Elastic properties and surface damage resistance of nitrogen-rich (Ca,Sr)-Si-O-N glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2120-2126.
- [Sgl99] V.M. Sglavo, D.J. Green, Indentation determination of fatigue limits in silicate glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 1269-1274.
- [Sme10a] M.M. Smedskjaer, M. Jensen, Y. Yue, Effect of thermal history and chemical composition on hardness of silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, (2010) 893-897.
- [Sme10b] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, S. Sen, Y. Yue, Quantitative design of glassy materials using temperature-dependent constraint theory, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 5358-5365.

- [Sme10c] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, Y. Yue, Prediction of glass hardness using temperature-dependent constraint theory, *Physical Review Letters* 105 (2010) 115503.
- [Sme11] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y. Yue, Topological principles of borosilicate glass chemistry, *Journal of Chemical Physics* B115 (2011) 12930.
- [Sti61] N. A. Stilwell, D. Tabor, Elastic recovery of conical indentations, *Proceedings of the Physical Society of London* 78 (1961) 169-179
- [Sto37] G.E. Stong, The modulus of elasticity of glass I Preliminary studies (a) Effect of thermal history, (b) Effect of temperature change, *Journal of the American Ceramic Society* 20 (1937) 16-22.
- [Str12] S. Striepe, N. Da, J. Deubener, L. Wondraczek, **Micromechanical properties of (Na, Zn)-sulfophosphate glasses**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1480-1485.
- [Str13a] S. Striepe, M. Potuzak, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, **Relaxation kinetics of the micromechanical properties of an aluminosilicate glass**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 362 (2013) 40-46.
- [Str13b] S. Striepe, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, U. Bauer, H. Behrens, M. Potuzak, R.E. Youngman, J.C. Mauro, Y. Yue, **Elastic and micromechanical properties of isostatically compressed soda-lime-borate glasses**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 364 (2013) 44-52.
- [Str13c] S. Striepe, J. Deubener, M.M. Smedskjaer, M. Potuzak, **“Environmental effects on fatigue of alkaline earth aluminosilicate glass with varying fictive temperature”**, *submitted to Journal of Non-Crystalline Solids*
- [Str13d] S. Striepe, J. Deubener, **Effect of lithium-to-magnesium ratio in metaphosphate glasses on crack tip condensation and sub-critical crack growth**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 375 (2013) 47-54.

- [Sur00] T.I. Suratwala, R.A. Steele, G.D. Wilke, J.H. Campbell, K. Takeuchi, Effects of OH content, water vapor pressure and temperature on sub-critical crack growth in phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 263&264 (2000) 213-227.
- [Swa96] M.V. Swain, M. Wittling, Indentation size effects for brittle materials: Is there a simple fracture mechanics explanation. In: R.C. Bradt, D.H.P. Hasselman, D. Munz, M. Sakai, V.Y. Shevchenko: *Fracture mechanics in ceramics 11*, New York, Plenum Press (1996) 379-388.
- [Tab51] D. Tabor, *Hardness of Metals*, Oxford University Press, New York, USA, 1st edition (1951)
- [Tat45] D.R. Tate, A comparison of microhardness indentation tests, *Transactions of the American Society for Metals* 35 (1945) 374-389.
- [Tay49] E.W. Taylor, Plastic deformation of optical glass, *Nature* 163 (1949) 323-323
- [Tom96] M. Tomozawa, Fracture of glass, *Annual Review of Material Science* 26 (1996) 43-74.
- [Tom12] M. Tomozawa, D.J. Cherniak, P.J. Lezzi, Hydrogen-to-alkali ratio in hydrated alkali aluminosilicate glass surfaces, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 3546-3550.
- [Var06] A.K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*. Sheffield: Academic Press Inc. (2006) 1st edition, Kap. 18, 477-524.
- [Vul04] P. Vullo, M.J. Davis, Comparative study on micro-indentation and Chevron notch fracture toughness measurements of silicate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 349 (2004) 180-184.
- [Wad74] M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, Crack resistance of glass on Vickers indentation, *Proceedings of the 10th International Congress on Glass* 11 (1974) 39-46.
- [Wie67] S.M. Wiederhorn, Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass, *Journal of the American Ceramic Society* 50 (1967) 407-414.

- [Wie74] S.M. Wiederhorn, *Fracture Mechanics of Ceramics* 4, Plenum, New York (1974) 613-.
- [Won06] L. Wondraczek, A. Dittmar, C. Oelgardt, F. Célarié, M. Ciccotti, C. Marlière, Real-time observation of a non-equilibrium liquid condensate confined at tensile crack tips in oxide glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 746-749.
- [Won07] L. Wondraczek, S. Sen, H. Behrens, R.E. Youngman, Structure-energy map of alkali borosilicate glasses: Effects of pressure and temperature, *Physical Review B* 76, (2007) 014202.
- [Wu09] J.S. Wu, J. Deubener, J.F. Stebbins, L. Grygarova, H. Behrens, Structural response of a highly viscous aluminoborosilicate melt to isotropic and anisotropic compressions, *Journal of Chemical Physics* 131 (2009) 104504.
- [Yam74] M. Yamane, J.D. Mackenzie, Vickers hardness of glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 15 (1974) 153-164.
- [Yos01] S. Yoshida, S. Isono, J. Matsuoka, N. Soga, Shrinkage behavior of Knoop indentations in Silica and soda-lime-silicate glass, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 2141-2143.
- [Yos05] S. Yoshida, J.C. Sangleboeuf, T. Rouxel, Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass, *Journal of Material Research* 20 (2005) 3404-3412.
- [Zhe12] Q.J. Zheng, L. Hu, J.C. Mauro, Y. Yue, Composition-structure-property relationships in boroaluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 993-1002.

7. Symbolverzeichnis

σ_0 = Zugspannung

c = Risslänge

b = Abstand

σ_r = Spannung an der Rissspitze

K_I = Spannungsüberhöhung im Modus I

K_c = Risszähigkeit = kritische Spannungsüberhöhung

B = Sprödigkeit

a = Halbdiagonale des Eindrucks

T_f = fiktive Temperatur

P_f = fiktiver Druck

RH = relative Luftfeuchtigkeit

h_{max} = maximale Eindringtiefe des Indenters

F_{max} = maximale Eindringkraft

h_e = Eindruckstiefe nach elastischer Erholung

T_g = Glastransformationstemperatur

μ = Poissonzahl bzw. Querkontraktionszahl

d = Probendicke

Δd = Änderung der Probendicke (Querkontraktion)

l = Probenlänge

Δl = Änderung der Probenlänge (Längsdehnung)

E = Elastizitätsmodul

G = Schubmodul

C_g = Packungsdichte

U_0 = Bindungsstärke bezogen auf die Sauerstoffbindung

R_e = Widerstand gegen elastische Verformung

R_p = Widerstand gegen plastische Verformung

R_v = Widerstand gegen Verdichtung

Symbolverzeichnis

K = Kompressionsmodul

α = relativer Bindungsstärkefaktor bezogen auf die Si-O-Bindung

HV = Vickershärte

P = Kraft beim Eindrucksversuch

α_0 = geometrischer Faktor abhängig von der Indenter-Geometrie

ρ = Dichte

CR = Bruchwiderstand

K_{IFT} = Indentationsrisszähigkeit = K_I

V = Risswachstumsgeschwindigkeit

v^I = Risswachstumsgeschwindigkeit in der Region I

p_{H_2O} = Wasserdampfpartialdruck

p_0 = totaler Atmosphärendruck

R = Gaskonstante

T = Temperatur

D_{H_2O} = Diffusionskoeffizient für Wassermoleküle

γ_f = Oberflächenbruchenergie

N = Ermüdungsparameter

p_r = Gleichgewichtsdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche

p_s = Gleichgewichtsdampfdruck über einer ebenen Oberfläche

r = Radius

γ = Oberflächenspannung

M = molare Masse

RH_c = kritische relative Luftfeuchtigkeit zum Einsetzen von Kapillarkondensation

t = Zeit

y = Wasser-Sorptionsrate pro Oberfläche

u = Kondensationsrate

Lebenslauf

Name: Simon Striepe
Geburtstag: 23.07.1983
Geburtsort: Göttingen
Familienstand: ledig

Beruflicher Werdegang:

Seit 09/2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Lehrstuhl für Glas und Glastechnologie

Bearbeitung AiF-Projekt: Cobalt- und Nickelfreie Emaillierung von Stahlblech

Hochschulbildung:

03/2010 – 08/2013 Promotionsstudium an der Technischen Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Lehrstuhl für Glas und Glastechnologie

Thema: Sprödigkeit von Oxidgläsern: Einfluss von Bindung, Glasvorgeschichte und Umgebung

10/2004 – 11/2009 Studium der Geowissenschaften an der Georg-August-Universität Göttingen mit Abschluss als Diplom-Geowissenschaftler mit Vertiefungsrichtung Mineralogie

Thema der Diplomarbeit: Subgefüge- und Texturausbildung bei der Kaltumformung in austenitischen Stählen

Ersatzdienst:

10/2003 – 05/2004 Ersatzdienst im Universitäts-Klinikum Göttingen

Schulbildung:

08/1996 – 06/2003 Theodor-Heuss-Gymnasium in Göttingen mit Abschluss der Hochschulreife



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Micromechanical properties of (Na,Zn)-sulfophosphate glasses

Simon Striepe^a, Ning Da^b, Joachim Deubener^{a,*}, Lothar Wondraczek^b^a Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology, Zehntnerstraße 2a, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany^b Department of Material Science, Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nuremberg, Martensstraße 5, 91058 Erlangen, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2011

Received in revised form 23 January 2012

Available online xxxx

Keywords:

Sulfophosphate glasses;

Elastic constants;

Hardness;

Crack resistance;

Brittleness

ABSTRACT

Elastic constants, hardness and crack initiation resistance of sulfur-bearing sodium-zinc-phosphate glasses were determined by ultrasonic echography and Vickers indentation experiments. Incorporation of up to 35 mol% of sulfur into the glass structure resulted in a decrease in molar volume of 23% and an increase of Poisson's ratio up to a value of -0.32 . Resistance against permanent deformation and cracking decreased with compaction of the glass structure, i.e. a more brittle character of softer sulfophosphate glasses was observed when tested under normal atmosphere. Under flowing N_2 gas only a weak compositional dependence of the crack-to-indent size ratio was evident, which indicates that surface reactions dominate micromechanical crack initiation in sulfophosphate glasses.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Glass formation in the alkali-zinc-sulfophosphate system has been pioneered by Mamoshin and colleagues in the 1980s, e.g. as potential materials for the vitrification of sulfatic wastes [1–3]. Later, low-melting sulfophosphate glasses ($T_g < 400$ °C) received considerable attention as lead-free candidate for sealing applications, polymer co-forming [4–6] and recently for infiltration of various types of pre-forms [7,8]. Sulfur is mainly incorporated into sulfophosphate glasses as isolated SO_4^{2-} groups [9], whereby replacing P_2O_5 with SO_3 results in a progressive depolymerization of the phosphate network, i.e. increase of the ionic character. In this way, the glass forming region was extended to compositions with an average number of non-bridging oxygen per phosphate anion of more than 3.5 [10]. To control the hot forming processes connected with these potential applications a detailed study on melt rheology ($T > T_g$) was carried out, which show that the shift from PO_4^{3-} to SO_4^{2-} structural units decreases the kinetic fragility of the melts and results in gradually decreasing glass transition and softening point [10]. At the same time a sub- T_g relaxation phenomena was evident and correlated to sulfate structural units decoupled from the phosphate network [11]. Further, a stabilizing influence of sulfate structural units (reduced humidity attack at room temperature) was reported in sulfophosphate glasses [11,12] although the accompanying depolymerization of the phosphate network structure is known to result in poor chemical resistance. This specific behavior was related to topological heterogeneity and early-stage phase separation [13]. For the preferred use of sulfophosphates as seals and solders, practical

strength, i.e. flaw tolerance, and therefore brittleness are of fundamental interest since mechanical loading of the glasses during preparation and service has to be considered. For their specific structural compartment, sulfophosphate glasses, beyond concrete applicability, further appear as an interesting reference material for examining the topological origin of mechanical properties [14].

However, to our best knowledge, the influence of the sulfate solubility in phosphate glasses on micromechanical properties has so far not been investigated.

To fill this gap we report in the present study on elastic constants such as Young's modulus and Poisson's ratio and on the resistance against plastic deformation and cracking of a series of glasses in the system $ZnO-Na_2O-SO_3-P_2O_5$ using ultrasonic echography and Vickers indentation experiments.

2. Experimental

2.1. Glass preparation

Glasses of the pseudo-ternary glass forming system $Zn_2P_2O_7-Na_2ZnP_2O_7-ZnSO_4$ (Fig. 1) were prepared from mixtures of Na_2CO_3 , ZnO , $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ and $NH_4H_2PO_4$ (p.a., Fluka Analytical). The glass series S0–S70 was fabricated, starting from the eutectic pyrophosphate $0.58Na_2O \cdot 1.42ZnO \cdot P_2O_5$ at S0 and stepwise adding $ZnSO_4$ (Table 1). Each glass batch (ca. 100 g, 90Pt–10Rh crucible) was heated in an electrical resistance furnace in air up to 573 K at $10 K min^{-1}$, dwelled for 3 h and then heated at $3 K min^{-1}$ to the melting temperature of 1073 K (S0–S40) and 1173 K (S50–S70), respectively. After melting for 1 h the liquefied material was poured into a pre-heated graphite mould and subsequently annealed in a muffle at 573 K for 1 h before shutting down the power supply to allow cooling (approx.

* Corresponding author. Tel.: +49 5323 722463; fax: +49 5323 723710.

E-mail address: joachim.deubener@tu-clausthal.de (J. Deubener).

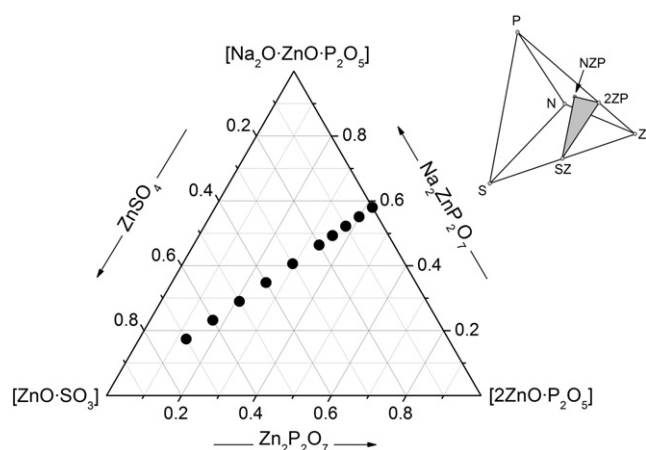


Fig. 1. Nominal composition of the glasses S0–S70 in the pseudo-ternary system $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ – ZnSO_4 . Insert shows the quaternary system of the oxide end members indicated by short oxide formula: P = P_2O_5 , N = Na_2O , S = SO_3 , Z = ZnO .

5–10 K min^{-1}) to room temperature. The cooled glass-blocks were prepared by cutting, grinding and polishing at two sides (diamond paste, 1 μm roughness).

2.2. Ultrasonic echography

Elastic properties were calculated from longitudinal (10 MHz) and transversal (4 MHz) ultrasonic velocities (Krautkramer Branson USD 15 S, Hürth, Germany) and density data at room temperature (293 K). Therefore, a glass specimen of size $25 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ was placed with polished faces on the transducer/receiver device and the signal delay time Δt of the echo was measured. Using the ultrasonic path length, which is twice the sample height h , the ultrasonic velocity v_l for longitudinal and v_t for transversal mode was calculated as:

$$v_l = \frac{2h}{\Delta t_l} \quad \text{and} \quad v_t = \frac{2h}{\Delta t_t} \quad (1)$$

where Δt_l , Δt_t = delay times in the reflected ultrasonic signal peaks for longitudinal and transverse excitation, respectively [15]. Real sample geometry, i.e. irregularities from plane-parallelism and signal resolution of the transducer/receiver device resulted in an error of the ultrasonic velocities of approximately 1.5%. In isotropic media the elastic constants are calculated by

$$L = \rho v_l^2 \quad (2)$$

$$G = \rho v_t^2 \quad (3)$$

$$K = L - \frac{4}{3}G \quad (4)$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (5)$$

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (6)$$

where, ρ = density, μ = Poisson's ratio, and L , G , K , E = longitudinal, shear, compression, Young's modulus, respectively.

2.3. Micromechanical experiments

Indentation experiments were conducted using a Vickers diamond pyramid (UNAT-M ASMEC, Radeberg, Germany) at loads of 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1250 and 1500 mN and a dwell time of 5 s (293 K). 3-D laser scanning microscopy (Keyence VK-9700, Osaka, Japan) was used to determine the different geometrical parameters of the plastic deformation zone and crack system, i.e. indent diagonal (S0–S70 glass), number of radial corner cracks (S0, S20, S40 and S60 glass) after allowing the indents to sit in normal atmosphere (RH 50%) for 24 h during subcritical growth. In a second series (S0, S10, S20, S40, S50, S60, S70) indentation was performed under flowing nitrogen (flow rate $\approx 5 \text{ L min}^{-1}$) and the ratios of indent-to-crack size were determined shortly after (20 s) indentation. For each glass of the first series (air) 20 and of the latter series (N_2) 5 indents were evaluated. Hardness was calculated as:

$$HV = \frac{P}{2.157 \times 10^{-3} a^2} \quad (7)$$

where, HV = hardness (GPa), P = load (N) and a = half diagonal of the imprint (μm), while the ratio of crack-to-indent size c/a of median (half-penny) cracks was used as a measure of the fracture toughness of the glasses [16]:

$$K_{\text{IFT}} = 0.129 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{HV \sqrt{a}}{\phi} \right) \left(\frac{HV}{E\phi} \right)^{-2/5} \quad (8)$$

where, K_{IFT} = indentation fracture toughness ($\text{MPa m}^{-1/2}$), c = crack length (μm , distance from indent centre to crack tip) and ϕ = geometrical parameter ≈ 3 . Combining Eqs. (7) and (8) gives [17]:

$$B = \frac{HV}{K_{\text{IFT}}} \quad (9)$$

Table 1

Nominal chemical composition, volumetric and acoustic properties of considered sulfophosphate glasses at 293 K.

	S0	S5	S10	S15	S20	S30	S40	S50	S60	S70
Composition (mol %)										
P_2O_5	33.33	31.67	30.00	28.33	26.67	23.33	20.00	16.67	13.33	10.00
ZnO	47.33	47.47	47.60	47.73	47.87	48.13	48.40	48.67	48.93	49.20
Na_2O	19.33	18.37	17.40	16.43	15.47	13.53	11.60	9.67	7.73	5.80
SO_3	0	2.50	5.00	7.50	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00
Volumetric properties										
ρ (kg m^{-3})*	3257	3212	3261	3272	3362	3470	3499	3620	3585	3623
V_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	30.03	30.19	29.47	29.11	28.08	26.71	26.00	24.66	24.42	23.70
C (%)	52.6	51.8	52.6	52.7	54.1	55.7	56.0	57.8	57.1	57.5
Speed of ultrasound (ms^{-1})										
Longitudinal**	4680	4648	4629	4634	4619	4513	4504	4439	4452	4384
Transversal***	2549	2473	2468	2437	2441	2413	2356	2345	2294	2264

Notes:

*buoyancy in pure ethanol ($\rho = 790 \text{ kg m}^{-3}$) resulted in experimental uncertainty of $\Delta\rho = \pm 5 \text{ kg m}^{-3}$;

10 MHz; *4 MHz. Error in v_l and v_t was 1.5%, respectively.

where, B = brittleness index ($\mu\text{m}^{-1/2}$). Crack resistance CR was determined for the load initiating in average two of four of radial cracks at the corner of the indents [18].

3. Results

Fig. 2 shows the molar volume $V_M = M/\rho$ of the glasses S0–S70 as a function of X_{ZnSO_4} (X_{ZnSO_4} = the molar fraction of zinc sulfate in the pseudo-ternary system $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ – ZnSO_4 , see Fig. 1). The increase of the zinc sulfate content up to 70 mol% leads to a compaction of $(V_{M(\text{S}0)} - V_{M(\text{S}70)})/V_{M(\text{S}0)} \approx 21\%$. The compositional dependence of V_M was approximated using the linear function $V_M = (-10.1 \pm 0.6) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} X_{\text{ZnSO}_4} + (30.3 \pm 0.2) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Molar volume was used to calculate the theoretical compactness C_{Glass} , i.e. the ratio between the theoretical minimum volume occupied by the ions and the corresponding effective volume of the glass $C_{\text{Glass}} = (\sum x_i V_i / V_M)$ [19], where x_i is the molar fraction, $V_i = 4\pi N_A (j r_M + k r_O) / 3$ the ionic volume the i th oxide constituent (N_A = Avogadro number, r_i = ionic radius) with M_jO_k chemical formula. Fig. 2 shows that the compaction of the atoms, i.e. $(C_{\text{S}70} - C_{\text{S}0})/C_{\text{S}0} \approx 9\%$ contributes only partially to the decrease in specific volume. In accordance to the densification of the network structure the velocities of longitudinal and transversal acoustic waves propagating through the glass slowed down with the addition of zinc sulfate to the base glass (Table 1). Assuming a linear trend, regression analysis resulted in the equations $v_l = (-421 \pm 31) \text{ m s}^{-1} \cdot X_{\text{ZnSO}_4} + (4676 \pm 11) \text{ m s}^{-1}$ and $v_t = (-358 \pm 26) \text{ m s}^{-1} \cdot X_{\text{ZnSO}_4} + (2511 \pm 9) \text{ m s}^{-1}$ (Fig. 3). Calculation of the elastic constants from the sound velocities and density data of Table 1 revealed that Young's modulus is positively and Poisson's ratio is negatively correlated with the zinc sulfate content in the glass composition (Fig. 4).

Fig. 5 shows the course of the Vickers hardness of the sulfur-free (S0) and sulfur-bearing (S70) glass as a function of the indentation load. For each glass, hardness was constant at high loads, but increased with decreasing load for $P < 750 \text{ mN}$. While in crystalline materials indentation size effects (ISE) are originated by the increasing difficulty to produce necessary dislocations as the volume of the indent becomes smaller, in glasses ISE has been related to several effects such as elastic recovery [20], energy consumption for creation of new surface [20], increase in the ratio of contact surface-to-projected surface [21], micro cracking [22,23], presence of residual surface stresses [24], non-linear viscoelastic response [25] and serrations on the indent faces [26]. Therefore, a load independent Vickers hardness ($HV_{750-1500 \text{ mN}}$) was calculated by taking the average in the range from $P = 750 \text{ mN}$ to 1500 mN . $HV_{750-1500 \text{ mN}}$ data were compiled in Table 2. Fig. 6 shows the compositional dependence of $HV_{750-1500 \text{ mN}}$. The incorporation of zinc sulfate into the glass structure led to a non-linear decrease in hardness of up to 34%, i.e. the change of hardness with respect to

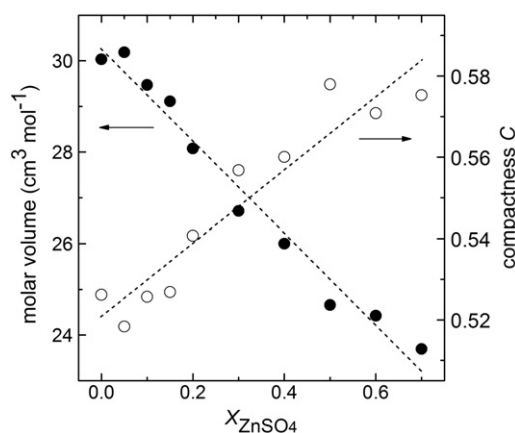


Fig. 2. Molar volume V_M (left ordinate) and compactness C_{Glass} (right ordinate) of glasses S0–S70 as a function of the nominal ZnSO_4 content.

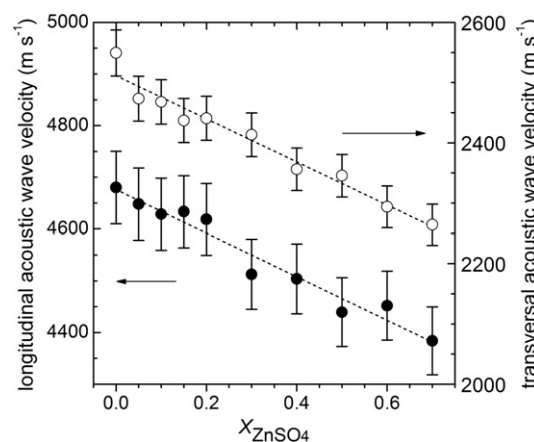


Fig. 3. Longitudinal v_l (left ordinate) and transversal v_t (right ordinate) acoustic wave velocity of glasses S0–S70 as a function of the nominal ZnSO_4 content.

zinc sulfate content was larger for smaller zinc sulfate concentrations. Analyses of the number of radial cracks initiated by the sharp contact load of the Vickers pyramid (after sitting 24 h in air) in Fig. 7 revealed a notable increase of cracking at lower loads, which resulted in a shift of the crack resistance CR from 720 mN (S0) to $\approx 45 \text{ mN}$ (S50). In contrast, the brittleness index B decreased from $7.5 \mu\text{m}^{-0.5}$ (S0) to $5.1 \mu\text{m}^{-0.5}$ (S70) using Eq. (9) and c/a -data of the second series of indents under flowing N_2 . CR and B values were listed in Table 2.

4. Discussion

While the solubility of sulfate ions in silicate glasses is in general small ($< 0.3 \text{ wt.}\%$ S) [27], phosphate glasses of high basicity are capable to incorporate substantially amounts of sulfate anions into the glass structure enabling in principle a transition from the Q^1 structure, i.e. pyrophosphate glass of mainly sorophosphate $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ groups, to a Q^0 ionic glass of isolated sulfate groups [8]. As Fig. 2 shows, this transition is accompanied by a strong change in specific volume, which rules out a structure invariant substitution of P_2O_5 by ZnSO_4 . The imbalance between the decrease in molar volume ($\approx 21\%$) and the increase in corresponding volume occupied by the atoms ($\approx 9\%$) supports the assumption that network depolymerization besides the formation of close-packed structural units contribute to the total densification of the glass structure. Accordingly, Da et al. [10] provided evidence from Raman spectroscopy and NMR analysis of sodium zinc sulfophosphate glasses for distinct clustering of Zn^{2+} and Na^{2+} ions in the vicinity of phosphate and sulfate tetrahedral groups, respectively. Charge balancing of $[\text{SO}_4]^{2-}$ groups by mobile sodium ions was also proposed from

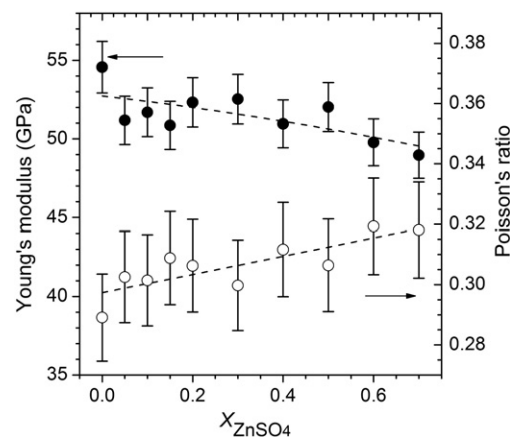


Fig. 4. Young's modulus E (left ordinate) and Poisson's ratio μ (right ordinate) of glasses S0–S70 as a function of the nominal ZnSO_4 content.

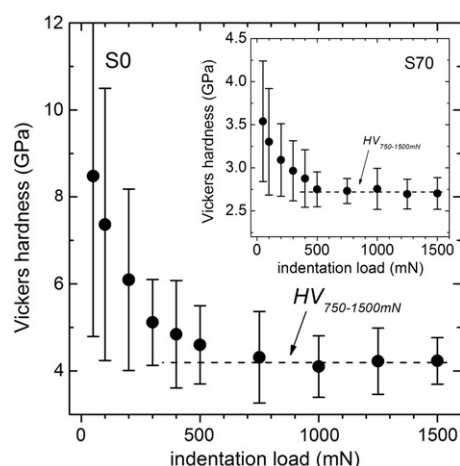


Fig. 5. Indentation size effect on hardness for sulfur-free pyrophosphate glass S0 and sulfophosphate S70 (insert). Dashed lines show mean value for indentation load 750–1500 mN.

comparative analysis of the diffusivity and viscosity in sulfur-bearing soda-lime-silica glasses [28], however, at much lower sulfur content. As a consequence of the increase in the ionic character of the glasses C_{Glass} is positively correlated with the Poisson's ratio. C_{Glass} -data of sulfophosphates follow the general sigmoidal trend in glasses established by Rouxel [19] (Fig. 8).

Hardness as a measure of the resistance to permanent deformation is governed by flow and densification of the glass under indentation [29]. It has been shown that hardness depend on bond strength, shear and bulk modulus [30], i.e. $H \propto (GK\beta)^{1/2}$ where β is a bond strength parameter. Calculation of β using the elastic constants of Table 2 revealed decreasing bond strength with increasing zinc sulfate content of the considered sulfophosphate glasses. The compositional dependence of β can be approximated by a linear function of negative slope, indicating a continuous decrease in the P—O—P bond fraction (not shown). Thus, the micromechanical properties confirmed the structural trend towards ionic glasses [8].

Crack-to-indent size ratios, which were marginally affected by subcritical crack growth ($P = 1500$ mN, flowing N_2 gas, sit-in time from indentation to c/a measurement = 20 s) were used to determine the brittleness index B of the sulfophosphate glasses. Therefore, we utilized the empirical correlation between indentation fracture toughness K_{IFT} and c/a as introduced by Niihara et al. [16] for median (half-penny) cracks ($c/a \geq 2.5$) of ceramic materials (Eq. (8)). Relationship between the fracture toughness of brittle materials and the ratio of crack-to-indent size has been criticized. Quinn and Bradt

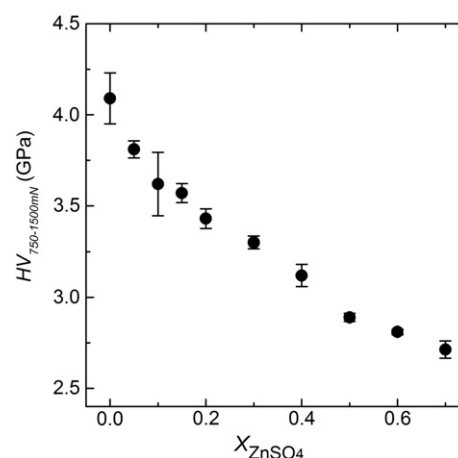


Fig. 6. Vickers hardness $HV_{750-1500 \text{ mN}}$ of glasses S0–S70 as a function of the nominal $ZnSO_4$ content.

[31] clearly showed that in R -curve-dependent polycrystalline ceramics, the fracture toughness determined using length and applied load in Vickers indentation (K_{IFT}) cannot reproduce the fracture toughness of standardized tests such as single edge V-notched beam (SEVNB) and chevron notch beam (CNB) correctly due to shielding effects (e.g. grain bridging [32], process-zone toughening [33]). As a result, K_{IFT} corresponds to a single point on the R -curve, which is different to that of the standard tests (K_{IC}). In the case of homogeneous glasses, however, the mechanisms that are responsible for crack growth resistance in ceramics are absent. Thus, experimental evidence of R -curve behaviour has not been reported. Consequently, Vullo and Davis [34] could demonstrate that for silicate and phosphate glasses K_{IFT} correlates with fracture toughness values measured using standard techniques (CNB). Alternatively, one may explore fracture toughness from Vickers indentation experiments using opening displacement of radial cracks (COD) [35,36]. Burghard et al. [37] showed that the COD route provides more reliable evaluations of intrinsic toughness than K_{IFT} of crack-to-indent size ratio evaluation of Vickers indents when comparing with K_{C} values from independent double-cantilever-beam (DCB) tests in vacuum, while opening profiles after long sit-in times in normal atmosphere covers mainly residual elastic-plastic contact stresses at crack growth rates close to the fatigue limit [38]. Due to the lack of COD-data, crack initiation phenomena in sulfophosphate glasses were linked to brittleness (Eq. (9)) following the Lawn and coworkers' method [17]. The received brittleness index B can be treated as a measure of the interplay between plastic deformation and fracture, since indentation is governed by toughness for $P > CR$

Table 2
Elastic constants (ultrasonic echography) and micromechanical properties (Vickers indentation) of considered sulfophosphate glasses at 293 K. Numbers in parenthesis give uncertainty of last digit.

	S0	S5	S10	S15	S20	S30	S40	S50	S60	S70
<i>Elastic constants (GPa)</i>										
L	71(2)	69(2)	70(2)	70(2)	72(2)	71(2)	71(2)	71(2)	71(2)	70(2)
G	21.2(6)	19.6(6)	19.9(6)	19.4(6)	20.0(6)	20.2(6)	19.4(6)	19.9(6)	18.9(6)	18.6(6)
K	43(3)	43(3)	43(3)	44(3)	45(3)	44(3)	45(3)	45(3)	46(3)	45(3)
E	55(2)	51(1)	52(2)	51(1)	52(2)	53(2)	51(1)	52(2)	50(1)	49(1)
μ (GPa/GPa)	0.29(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.31(1)	0.31(1)	0.30(1)	0.31(2)	0.31(1)	0.32(2)	0.32(2)
<i>Micromechanical properties</i>										
$HV_{750-1500 \text{ mN}}$ (GPa)	4.1(1)	3.81(4)	3.6(2)	3.57(5)	3.43(5)	3.30(3)	3.12(6)	2.89(2)	2.81(2)	2.71(5)
CR^* (mN)	720	–	–	–	400	–	70	35	–	–
c/a^{**}	2.9(2)	–	3.0(3)	–	2.65(2)	–	2.6(3)	2.6(3)	2.7(3)	2.7(3)
K_{IFT} ($\text{MPa m}^{-0.5}$) ^{**}	0.55(3)	–	0.51(2)	–	0.59(2)	–	0.59(6)	0.59(6)	0.52(6)	0.53(5)
B ($\mu\text{m}^{-0.5}$) ^{**}	7.5(6)	–	7.1(6)	–	5.9(5)	–	5.3(6)	4.9(5)	5.4(6)	5.1(5)

Notes:

* Air (RH 50%), sit-in time (subcritical crack growth) = 24 h.

** $P = 1500$ mN, N_2 -flow = 5 L min^{-1} , sit-in time (subcritical crack growth) = 20 s.

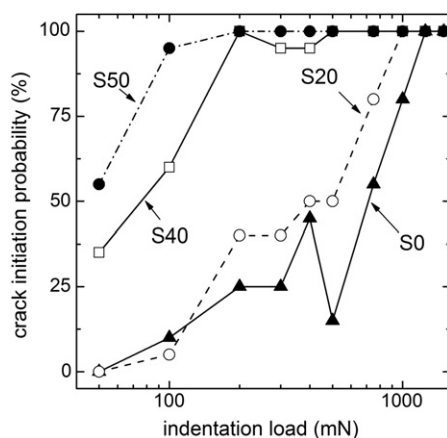


Fig. 7. Crack initiation probability (radial cracks) as a function of the applied indentation load. Crack resistance CR was established at that point, where the crack initiation probability reaches 50% [18].

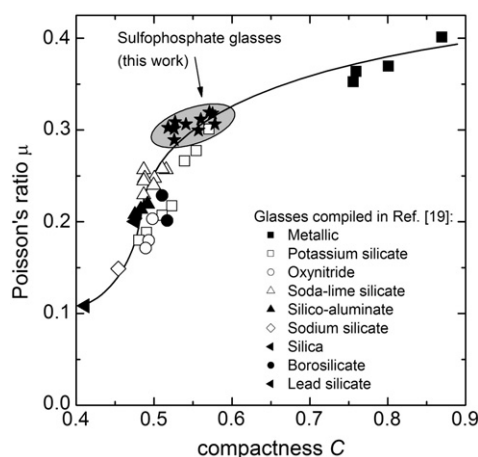


Fig. 8. Poisson's ratio μ as a function of compactness C_{Glass} (Table 1) for the considered sulfophosphate glasses. Data of different glass types as reported by Rouxel [19]. To comprise sulfophosphate glasses, the sigmoidal trendline deviates slightly from that shown in Ref. [19].

and by hardness for $P < CR$. Table 2 shows that B decreased for increasing ZnSO_4 content of the phosphate glasses, indicating a less brittle behavior for the ionic linked glasses, since stronger changes in HV as in K_{IFT} were detected. On the other side, the ease for plastic deformation is accompanied by lower loads for corner crack initiation of the more densely packed sulfophosphate glasses. Thus, CR of the glass series was found to decrease with increasing C_{Glass} or μ . Sehgal et al. [39] established a negative correlation between CR and B for high crack resistant boro(alumo) silicate glasses as indicated by the dashed line in Fig. 9. The sulfur-free pyrophosphate glass S0 seems to follow this trend. However, no clear trend in the $CR(B)$ behavior at test regimes $P < 1$ N is evident when evaluating glasses on even a broader database foundation [40–42]. Thus, the more ionic sulfophosphate glasses S20, S40 and S50 resulted in CR - B coordinates below that line together with depolymerized chalcogenide glasses [41], while more covalently bonded oxynitrate glasses [42] yield positions above that line. One reason for this situation is based on variations in glass surface preparation and exposure history of the different glass series reported in literature. Chemical reactions can affect strongly the micromechanical properties of glass surfaces as recently shown by Kolluru et al. [43]. Thus, the weak compositional dependence of the crack-to-indent size ratio under flowing N_2 gas (Table 2) in contrast to the strong dependence of the plastic deformation and crack initiation on composition in normal atmosphere provides indirect evidence that surface reactions may contribute for micromechanical properties in sulfophosphate glasses. However, more systematic experiments are required to understand the complex interrelationship of exposure history, chemical reactions and mechanical response to indentation on glass surfaces.

5. Conclusion

We found that the compaction of the sodium zinc phosphate glass structure, which has been traced back to the increasing fractions of isolated SO_4^{2-} and PO_4^{3-} groups, led to a for oxide glasses surprisingly high Poisson's ratio of up to ≈ 0.32 . Increasing compactness and ionic binding character of sulfophosphate glasses enlarged the brittle response to sharp contact loading in normal atmosphere by decreasing the critical force to initiate radial corner cracks from 720 to 35 mN. Determination of the brittleness index ($= HV/K_{\text{IFT}}$) revealed only small changes in the ratio of crack-to-indent size in flowing N_2 as the corresponding cracking in air, which was interpreted as a consequence of the increasing influence of

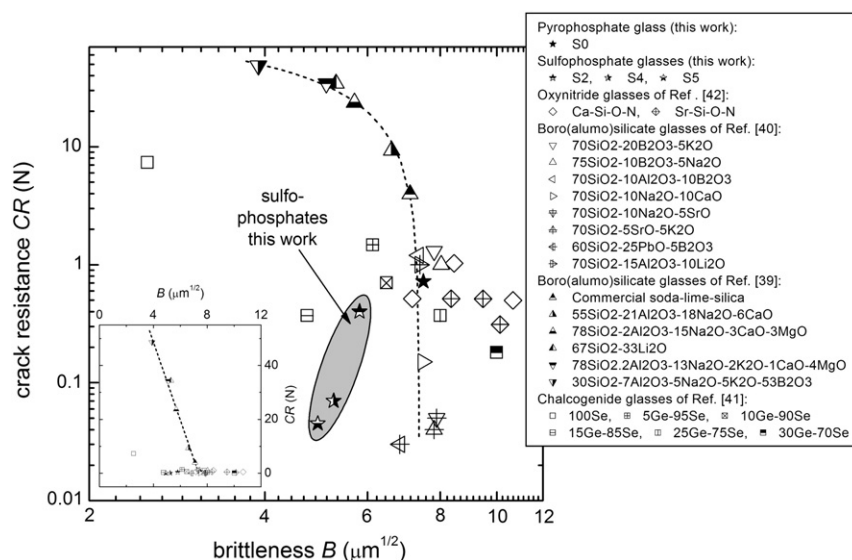


Fig. 9. Crack resistance CR (Table 2) of sulfophosphate glasses as a function of brittleness B (Eq. (8)). Data: $B = 2.39 P^{-1/4} (c/a)^{3/2}$, where $P = 49$ N (flowing N_2 gas) [39], $B = 2.39 P^{-1/4} (c/a)^{3/2}$, where $P = 981$ mN (commercial glasses, mole fractions of minor components of composition are omitted in key, 298 K, air, RH30%) [40], $B = H/K_C$, where H was independent of load in the range from 0.098 to 49.05 N [41], $B = H/K_C$ under 4.91 N load (air, 293 K) [42]. Dashed line is linear fit through high CR -data of Ref. [39] (insert).

glass surface preparation and exposure history on crack initiation with increasing sulfate content at loading regimes < 1 N.

Acknowledgements

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged for financial support under grant nos. DE 598/18-1 and WO 1220/6-1.

References

- [1] V.G. Arkhipov, S.Z. Byakova, V.L. Mamoshin, Russian Patent Application SU 131856, 1 A1, 1985.
- [2] V.L. Mamoshin, V.G. Arkhipov, P.I. Buler, L.V. Ivanova, *Fiz. Khim. Stekla* 13 (1987) 510–517.
- [3] V.L. Mamoshin, *Glass Ceram.* 53 (1996) 166–168.
- [4] G.H. Beall, J.E. Pierson, US-American Patent US 5,328,874, 1994.
- [5] R.T. Young, D.G. Braid, *Polym. Compos.* 21 (2000) 645–659.
- [6] R. Greiner, H. Kapitza, M. Ochsenkühn, US-American Patent US 6,809,134, 2004.
- [7] M.A. Schmidt, N. Granzow, N. Da, M. Peng, L. Wondraczek, *P.St.J. Russell, Opt. Lett.* 34 (2009) 1946–1948.
- [8] N. Da, L. Wondraczek, M.A. Schmidt, N. Granzow, P.St.J. Russell, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1829–1836.
- [9] V.G. Arkhipov, L.V. Ivanova, V.L. Mamoshin, P.I. Buler, O.I. Lushchai, L.M. Galnykina, *J. Appl. Spectrosc.* 45 (1986) 460–464.
- [10] N. Da, O. Grassmé, K.H. Nielsen, G. Peters, L. Wondraczek, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2202–2206.
- [11] N. Da, S. Krolikowski, K.H. Nielsen, J. Katschta, L. Wondraczek, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2171–2174.
- [12] S. Sirotkin, R. Meszaros, L. Wondraczek, *Int. J. Appl. Glass Sci.* (in press), doi:10.1111/j.2041-1294.2011.00076.x.
- [13] S. Reibstein, G. Gao, J.-P. Simon, L. Wondraczek, unpublished.
- [14] L. Wondraczek, J.C. Mauro, J. Eckert, U. Kühn, J. Horbach, J. Deubener, T. Rouxel, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4578–4586.
- [15] J. Deubener, H. Bornhöft, S. Reinsch, R. Müller, J. Lumeau, L.N. Glebova, L.B. Glebov, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 126–131.
- [16] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 13–16.
- [17] B.R. Lawn, D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 347–350.
- [18] M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, in: M. Kunugi, M. Tashiro, N. Soga (Eds.), *Procs. X Int. Congr. Glass*, Vol. 11, Ceram. Soc. Japan, Kyoto, 1974, pp. 39–46.
- [19] T. Rouxel, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3019–3039.
- [20] K. Hirao, M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 497–502.
- [21] A. Iost, R. Bigot, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3573–3577.
- [22] M.V. Swain, M. Wittling, in: R.C. Bradt (Ed.), *Fracture mechanics in ceramics* Vol. 11, Plenum Press, New York, 1996, pp. 379–387.
- [23] G.D. Quinn, in: R.C. Bradt, D. Munz, M. Sakai, K.W. White (Eds.), *Fracture mechanics of ceramics*, Springer, New York, 2003, pp. 149–171.
- [24] J. Gong, Z. Guan, *Mater. Lett.* 47 (2001) 140–144.
- [25] P. Grau, G. Berg, H. Meinhard, S. Mosch, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1557–1564.
- [26] R. Chakraborty, A. Dey, A.K. Mikhopadhyay, *Metall. Mater. Trans. A* 41 (2010) 1301–1310.
- [27] L. Backnaes, J. Deubener, in: H. Behrens, J.D. Webster (Eds.), *Sulfur in magmas and melts: Its importance for natural and technical processes*, *Revs. Mineral. Geochem.*, Vol. 73, Mineral. Soc. Amer., Chantilly, 2011, pp. 143–165, doi:10.2138/rmg.2011.73.6.
- [28] L. Backnaes, J. Deubener, H. Behrens, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2941–2948.
- [29] J. Sehgal, S. Ito, *J. Non-Cryst. Solids* 253 (1999) 126–132.
- [30] M. Yamane, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 15 (1974) 153–164.
- [31] G.D. Quinn, R.C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 673–680.
- [32] N. Ramachandran, D.K. Shetty, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2634–2641.
- [33] F. Meschke, O. Raddatz, A. Kolleck, G.A. Schneider, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 353–361.
- [34] P. Vullo, M.J. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 180–184.
- [35] T. Fett, A.B. Kouna Njiwa, J. Rödel, *Eng. Fract. Mech.* 72 (2005) 647–659.
- [36] E. Apel, J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Müller, H. Kappert, V. Rheinberger, W. Höland, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 1 (2008) 313–325.
- [37] Z. Burghard, A. Zimmermann, J. Rödel, F. Aldinger, B.R. Lawn, *Acta Mater.* 52 (2004) 293–297.
- [38] J. Deubener, M. Höland, W. Höland, N. Janakiramana, V.M. Rheinberger, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4 (2011) 1291–1298.
- [39] J. Sehgal, Y. Nakao, H. Takahashi, S. Ito, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 167–169.
- [40] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1768–1773.
- [41] J.-P. Guin, T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, I. Melscoët, J. Lucas, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1545–1552.
- [42] P. Sellappan, A. Sharafat, V. Keryvin, P. Houizot, T. Rouxel, J. Grins, S. Esmailzadeh, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2120–2126.
- [43] P.V. Kolluru, D.J. Green, C.G. Pantano, C.L. Muhlstein, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 838–847.



Relaxation kinetics of the mechanical properties of an aluminosilicate glass

Simon Striepe^a, Marcel Potuzak^b, Morten M. Smedskjaer^{c,*}, Joachim Deubener^{a,**}

^a Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

^b Science and Technology Division, Corning Incorporated, Corning, NY 14831, USA

^c Section of Chemistry, Aalborg University, DK-9000 Aalborg, Denmark

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 October 2012

Received in revised form 12 November 2012

Available online xxxx

Keywords:

Mechanical properties;

Relaxation;

Thermal history;

Aluminosilicate glass

ABSTRACT

One of the fundamental characteristics of glass is its brittleness. The recently experienced demand for stronger and more damage resistant glasses creates opportunities for fundamental studies of the mechanical properties as a function of thermal history. This is because the properties of glassy materials are not only determined by their chemical composition, but also by their thermal history due to the non-equilibrium nature of the glassy state. Hence, understanding the relaxation behavior of the mechanical properties of glass is of great scientific and technological importance. In this paper, we have investigated the thermal history dependence of Young's modulus, Vickers hardness, and cracking behavior for an alkaline earth aluminosilicate glass composition over a wide range of fictive temperatures (≈ 130 K). Young's modulus, hardness, and brittleness index monotonically increase with decreasing fictive temperature, whereas the crack resistance decreases. We find that all of the mechanical properties appear to follow a common underlying stretched exponential relaxation behavior, with the stretching exponent β_m in the range from 0.30 to 0.49 close to the Phillips value of 3/7 for structural relaxation dominated by long-range interactions.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Glass is a non-equilibrium material and it therefore continuously relaxes toward its equilibrium state [1–3]. While the relaxation process is essentially frozen at sufficiently low temperatures, the relaxation process is accelerated at elevated temperature. Understanding the relaxation behavior of glass is thus of vital scientific and technological interest [4,5]. Relaxation of glass properties is captured by the Kohlrausch relaxation function [6],

$$M(t_a) = \exp \left[- \left(\frac{t_a}{\tau} \right)^{\beta_m} \right], \quad (1)$$

where $M(t_a)$ is the “stretched exponential” relaxation function, t_a is the annealing time, τ is the characteristic relaxation time for the decay, and β_m is the fractional exponent. The relaxation function decays from an initial value of $M(0) = 1$ to $M(\infty) = 0$ in the limit of infinite time. Kohlrausch's function has had notable success in fitting experimental relaxation data [7], despite the fact that it contains just two free parameters, viz., the relaxation time and the dimensionless fractional exponent. The upper limit of $\beta_m = 1$ corresponds to

simple exponential decay. In contrast, lower values of β_m are indicative of a more complicated non-exponential relaxation process.

Data of slow relaxation, i.e., α -relaxation, near the glass transition showed that the fractional exponent β_m decreases from strong to fragile glasses when plotted on time or frequency domain [8]. The coupling model has been frequently used interrelating structural complexity with non-exponentiality of relaxation [9]. The degree of coupling through cooperative effects, $n = (1 - \beta_m)$, was found to decrease with increasing activation energy of the underlying dynamic process [10]. Besides α -relaxation, which has been related to the rate of cooperative exchanges of the strong Si–O bonds of the anionic framework in silicate glasses (see e.g. [11,12]), fast (sub- T_g) relaxations, conventionally termed as β - and γ -relaxations, were identified experimentally [13,14]. These relaxation modes were found at $T_\gamma/T_\alpha \approx 0.38$ and $T_\beta/T_\alpha \approx 0.65$ [14] and exhibit lower activation energies than those of the glass transition ($E_\gamma/E_\alpha \approx 0.1$ and $E_\beta/E_\alpha \approx 0.3$) [15].

For homogeneous glasses, the diffusion-trap theory of Phillips [7] has shown that β_m is not simply an empirical fitting parameter. Instead, the value of β_m for homogeneous glassy systems can be derived from purely topological considerations. Based on these topological arguments, the Phillips theory predicts certain universal values of β_m . Specifically, $\beta_m = 3/5$ for systems dominated by short-range forces and $\beta_m = 3/7$ for those dominated by long-range relaxation pathways. Potuzak et al. [16] have recently confirmed this bifurcation of the fractional exponent experimentally.

* Corresponding author. Tel.: +45 51427672.

** Corresponding author. Tel.: +49 5323 722463.

E-mail addresses: mos@bio.aau.dk (M.M. Smedskjaer), joachim.deubener@tu-clausthal.de (J. Deubener).

The effect of thermal history (i.e., relaxation) on glass structure and properties is traditionally quantified through the so-called fictive temperature (T_f), i.e., the temperature at which the frozen-in parent liquid of the glass was thermally equilibrated for the last time [17]. As a consequence of the microscopic relaxation of the glass network, the macroscopic glass properties depend on fictive temperature (in addition to chemical composition). For example, a direct result of glass relaxation is the thermal history dependence of the glass density. “Normal” glasses, such as soda-lime silicate glass, exhibit increasing density with decreasing fictive temperature [18], while for the “anomalous” silica glass the effect is reported to be the opposite [19]. This strong effect of T_f on density also leads to changes in properties such as refractive index, Young’s modulus, hardness, thermal expansion coefficient, etc. (see, e.g., compilation under “thermal history” of each property in Ref. [20]).

In this work, we study thermal history induced relaxation kinetics of mechanical properties. In the past decade, there has been reported growing interest for strong and damage resistant glass sheets for applications such as cover glass for personal electronic devices, large flat screen TVs, home appliances, and automobile windows. Hence, understanding the impacts of volumetric effects (thermal history) on mechanical properties and their interrelation to glass structure (topology) are of vital scientific interest and technological importance [21].

The mechanical properties of interest in this work are elastic moduli, hardness, indentation fracture toughness, crack resistance, and brittleness. Research has already been conducted with respect to the impact of fictive temperature on some of these properties. For example, it has been reported that soda-lime-silicate glasses with higher fictive temperature exhibit higher strength [22] and greater fatigue resistance [23] as well as a slower crack growth rate both in dry and wet atmospheres [24]. Young’s modulus and hardness were reported to decrease upon quenching, while annealing led to an increase in the elastic constants and the resistance against permanent plastic deformation [25,26]. First experiments on brittleness and crack initiation behavior by using indentation method were performed by Ito et al. [27]. They showed that glasses of higher fictive temperature exhibit smaller brittleness, lower crack formation, and slower crack propagation. These experimental results have also been confirmed by molecular dynamics simulations [28].

However, to our best knowledge, systematic investigations of hardness and crack resistance over a wide range of fictive temperatures have not yet been carried out. In this paper, we have therefore investigated the thermal history dependence of Young’s modulus, Vickers hardness, and cracking behavior for an alkaline earth aluminosilicate glass over a ~ 130 K range of fictive temperatures. We discuss our results in terms of the underlying relaxation mechanisms.

2. Experiments

2.1. Sample preparation

The glass system under investigation is an alkaline earth aluminosilicate composition with glass transition temperature $T_g = 1055$ K. Glass sheets with dimensions of approximately $(25 \times 25 \times 0.7)$ mm³ were annealed for various times t_a between 5 and 18300 min at $T_a = 973$ K ($\approx 0.92 T_g$) in order to obtain a wide range of thermal histories. The glasses were annealed by placing them in the furnace at the target temperature. After the pre-determined annealing time, the samples were rapidly quenched on a porous ceramic honeycomb under blowing air. Densities of the samples were determined using Archimedes principle in air and water. Refractive indices of the samples were determined at multiple visible wavelengths using a refractometer (Bausch & Lomb). The time evolution of the fictive temperature, $T_f(t)$, was determined using a self-consistent numerical method based on configurational strain [29]. From the known temperature–time history of the glass samples, the time evolution of

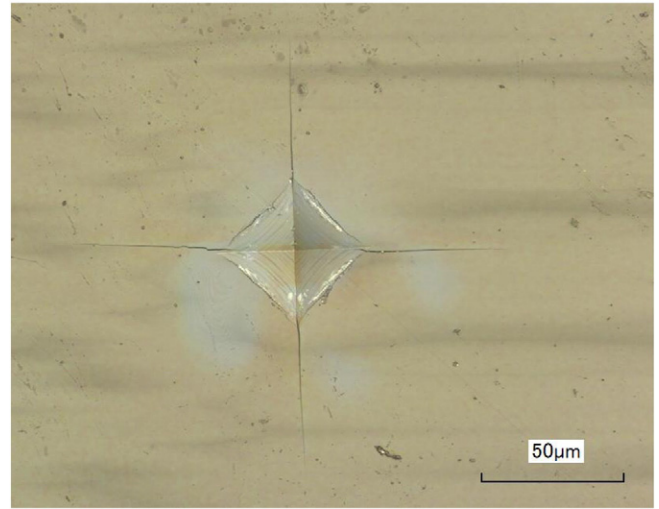


Fig. 1. Vickers indentation pattern ($P=9.81$ N) of the glass annealed for 18300 min.

fictive temperature is estimated by assuming a linear relation between the change in fictive temperature and the glass strain observed at room temperature. This method has been described previously in more details and validated against calorimetric and dilatometric methods [29–31].

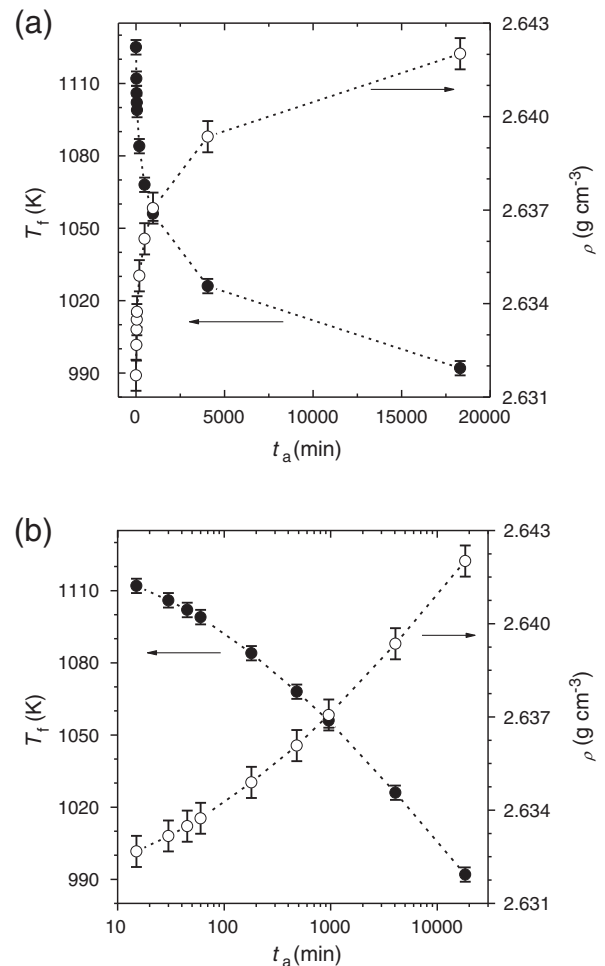


Fig. 2. Fictive temperature T_f and density ρ of the aluminosilicate glass as a function of annealing time t_a at 973 K on (a) linear and (b) logarithmic time scales to emphasize the non-exponential nature of the underlying relaxation process. Lines are intended as visual guides.

Table 1

Fictive temperature (T_f), density (ρ), Young's modulus (E), Vickers hardness (H_V), indentation fracture toughness (K_{IFT}), brittleness index (B), crack-to-indent size (c/a), and crack resistance (CR) of the glasses annealed at 973 K for different durations (t_a). Numbers in parentheses denote the uncertainty of the last digit.

t_a [min]	T_f [K]	ρ [g cm ⁻³]	E [GPa]	H_V [GPa]	K_{IFT} [MPa m ^{-0.5}]	B [μm ^{-0.5}]	c/a [-]	CR [N]
0	1125(3)	2.6317(5)	83.8(2)	5.9(1)	1.54(9)	3.8(3)	2.5(2)	7.5(2)
15	1112(3)	2.6327(5)	84.2(2)	5.9(2)	1.47(4)	4.1(3)	2.6(2)	6.0(2)
30	1106(3)	2.6332(5)	84.5(2)	6.0(2)	1.46(4)	4.1(2)	2.6(1)	6.4(2)
45	1102(3)	2.6335(5)	84.7(2)	5.9(1)	1.48(3)	4.0(1)	2.6(1)	6.3(2)
60	1099(3)	2.6337(5)	84.7(2)	6.0(2)	1.47(4)	4.1(2)	2.6(1)	4.3(2)
180	1084(3)	2.6349(5)	84.8(1)	6.1(1)	1.51(5)	4.0(2)	2.5(1)	n/a
480	1068(3)	2.6361(5)	85.2(1)	6.1(2)	1.48(5)	4.1(4)	2.6(1)	4.0(2)
960	1056(3)	2.6371(5)	85.3(1)	6.2(1)	1.42(3)	4.4(2)	2.7(1)	3.6(2)
4050	1026(3)	2.6394(5)	85.7(2)	6.2(1)	1.39(4)	4.5(2)	2.7(1)	3.2(2)
18300	992(3)	2.6420(5)	86.3(1)	6.3(1)	1.36(3)	4.6(2)	2.8(1)	2.8(2)

2.2. Brillouin scattering

Brillouin scattering experiments were performed to investigate thermal history dependence of elastic moduli. We used a Tandem Fabry–Perot Interferometer TFP-1 (JRS Scientific Instruments) as a spectrometer in the Brillouin scattering system. The light source was a Spectra Physics Excelsior low-power continuous wave laser (Newport Corporation) at 532 nm with 200 mW power output. Spectra were acquired in both 90° right angle scattering and 180° back-scattering geometries. The Brillouin shift ν is then given by

$$\nu = \frac{2nc}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2)$$

where n is the refractive index of the material at wavelength λ , c is the velocity of sound in the material, and θ is the angle between the wavevectors. The Brillouin experiments were thus used to calculate the sound velocity of both longitudinal waves during backscattering (c_l) and transverse waves during right angle scattering (c_t). From these sound velocities and the density (ρ), we can calculate Young's modulus E as

$$E = \frac{c_l^2}{c_l^2 - c_t^2}. \quad (3)$$

2.3. Indentation experiments

Indentation experiments in the load-range of 0.981 to 19.6 N were performed using a Vickers diamond pyramid indenter (HVM2000 Shimadzu, Kyoto, Japan). Indents were made at loads of 0.981, 1.96, 4.90, 9.81, and 19.6 N and a dwell time of 15 s. Crack resistance (CR) was determined as the load initiating in average two of four of radial cracks at the corner of the indents [32]. All indentation experiments (ten indents at each load) were performed in pure nitrogen atmosphere to prohibit any sub-critical crack growth or stress corrosion phenomena.

Following indentation, 3-D laser scanning microscopy (Keyence VK-9700, Osaka, Japan) in pure nitrogen atmosphere was used to determine the different geometrical parameters of the plastic deformation zone and crack system, i.e., indent diagonal length and number and length of radial corner cracks. Fig. 1 shows an example of the Vickers indentation pattern of the glass annealed for 18300 min and indented at 9.81 N. The ratios of indent-to-crack size were determined shortly (20 s) after indentation. To avoid the indentation size effect on the hardness results [33,34], measurements to determine hardness were done at a load of 9.81 N [35]. The Vickers hardness (H_V) was calculated as follows:

$$H_V = \frac{P}{2.157 \times 10^{-3} a^2}, \quad (4)$$

where P is load (N) and a is the half diagonal of the indent (μm). The ratio of crack-to-indent size (c/a) of median (half-penny) cracks was

used as a measure of the indentation fracture toughness of the glasses [36]:

$$K_{IFT} = 0.129 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{H_V \sqrt{a}}{\varphi} \right) \left(\frac{H_V}{E \varphi} \right)^{-2/5}. \quad (5)$$

Here, K_{IFT} is the indentation fracture toughness (MPa m^{-0.5}), c is the crack length (μm, distance from indent center to crack tip) and

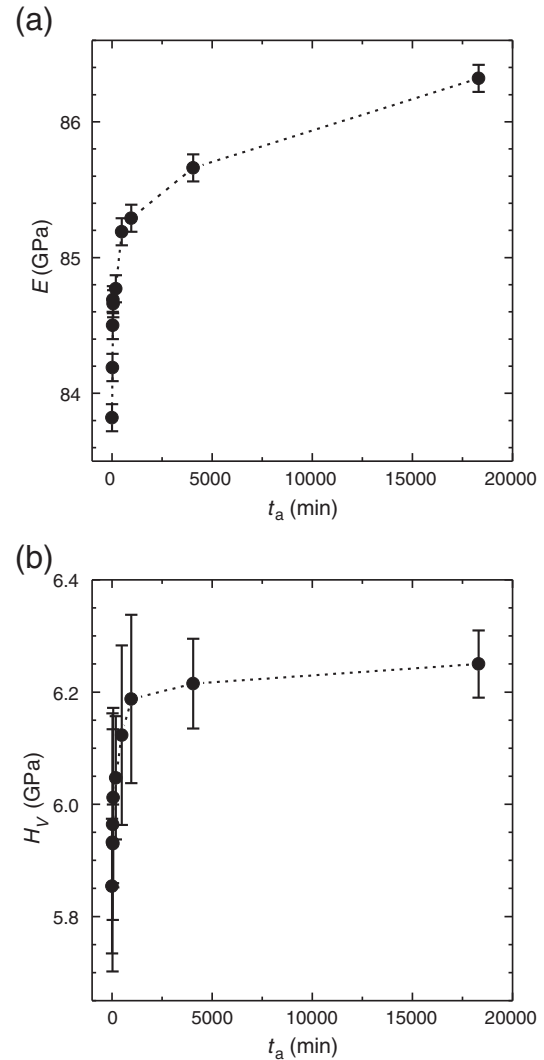


Fig. 3. Young's modulus E (a) and Vickers hardness H_V (b) of the aluminosilicate glass as a function of annealing time t_a at 973 K. Lines are intended as visual guides.

ϕ is a geometrical parameter equal to approximately 3. We note the fracture toughness values obtained from the Vickers indentation test are different from those determined using other standardized tests [37] and should therefore only be used for internal comparison. Combining Eqs. (4) and (5) gives the brittleness index (B) according to the convention of Lawn & Marshall [38]:

$$B = \frac{H_V}{K_{IFT}}. \quad (6)$$

3. Results

The initial fictive temperature of the glass is equal to 1125 K, i.e., $\Delta T = T_f - T_g = 70$ K for all samples under study. As the glass is annealed below this temperature at 973 K, the fictive temperature decreases with increasing annealing time as illustrated in Fig. 2. These and other experimental data are compiled in Table 1. The relaxation itself occurs faster at shorter annealing times, in agreement with stretched exponential kinetics, as emphasized by the non-linear course on logarithmic time scale in Fig. 2b. The fictive temperature decreases from 1125 to 992 K during the total annealing period of 18300 min, i.e., the structure of the glass is relaxed and T_f is approaching the annealing temperature. In order to study the thermal history

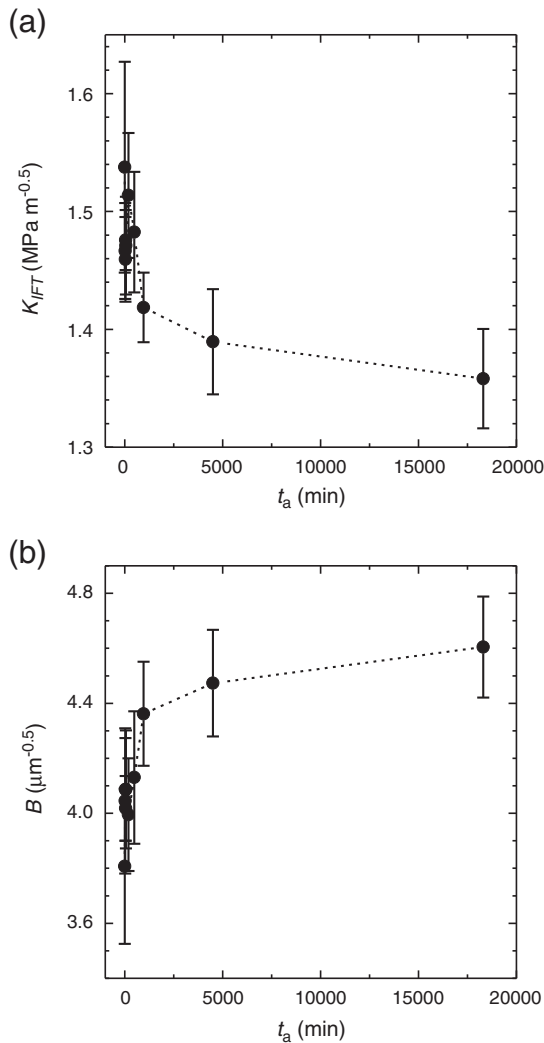


Fig. 4. Indentation fracture toughness K_{IFT} (a) and brittleness index B (b) of the aluminosilicate glass as a function of annealing time t_a at 973 K. Lines are intended as visual guides.

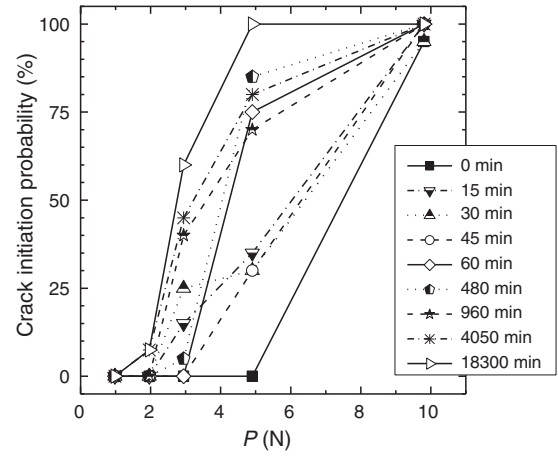


Fig. 5. Crack initiation probability as a function of the applied indentation load P for the aluminosilicate glass annealed at 973 K for different durations. From these data, the crack resistance CR is calculated as the load that causes the crack initiation probability to reach 50%. Lines are intended as visual guides.

dependence of the structural relaxation, we have measured the density relaxation of the thin glass sheets. These results are also shown in Fig. 2. The density increases when the glass structure changes during relaxation. This is a result of the initial thermodynamic disequilibrium of the high fictive temperature glass. The temporal evolution of the density increase is non-linear and follows inversely the course of the fictive temperature.

Young's modulus describes the resistance of the glass to elastic deformation along an axis when opposing forces are applied along that axis. As the glass structure is densified, the resistance of the glass towards tensile stresses is enhanced and E increases by about 3% (Fig. 3a). We have also tested the resistance of the annealed glasses to inelastic deformations during sharp contact loading. The thermal history dependence of Vickers hardness is shown in Fig. 3b. Hardness increases by around 10% with increasing volumetric relaxation of the glassy structure. The largest increase in hardness was measured during the initial stage of relaxation.

By using the data of hardness, Young's modulus, and the crack-to-indent size ratio, we have calculated the indentation fracture toughness, K_{IFT} , and the brittleness index, B , from Eqs. (5) and (6), respectively. The data are plotted in Fig. 4. Despite the relatively large standard deviations of these data, we find that K_{IFT} decreases with

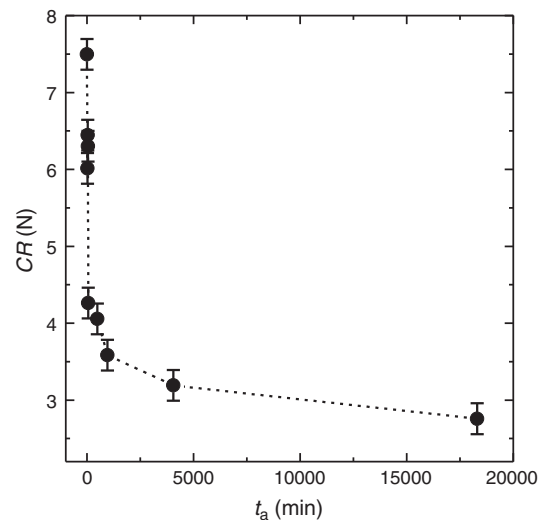


Fig. 6. Crack resistance CR of the aluminosilicate glass as a function of annealing time t_a at 973 K. Line is intended as visual guide.

increasing annealing time, which implies that the cracks propagate more easily after the glass has structurally relaxed. The brittleness index increases from 3.8 ± 0.3 to $4.6 \pm 0.2 \mu\text{m}^{-0.5}$ with increasing annealing time. In agreement with the calculated brittleness, the estimated crack-to-indent size ratio also increases (Table 1). This confirms the more brittle behavior of the annealed glasses.

Fig. 5 shows the number of radial cracks initiated by the sharp contact load of the Vickers diamond in pure nitrogen atmosphere. The crack initiation probability increases with the applied indentation load and the annealing time. Hence, as a further consequence of the densified glass structure, the glasses develop radial cracks at lower loads when the fictive temperature is decreased. We have also determined the indentation load at which the crack initiation probability was 50% and refer to this load as the crack resistance (CR) [32]. As Fig. 6 reveals, CR falls from 7.5 ± 0.2 N for the as-prepared glass specimen to 2.8 ± 0.2 N for the glasses annealed for the longest time.

Similarly to the other property changes, the decrease is especially pronounced within the first 1000 min of annealing.

4. Discussion

There are already some data available in the literature regarding the consequences of thermal history on mechanical properties of oxide glasses. The results presented here qualitatively confirm the previous observations regarding the influence of annealing on Young's modulus, Vickers hardness, and brittleness. For example, Smedskjaer et al. [39] reported the importance of the thermal history on Vickers hardness. Ito et al. [27] showed that the tendency for crack initiation increases with decreasing fictive temperature. By using molecular dynamics simulations, Ito and Taniguchi [28] showed that an increased cooling rate decreases the degree of network connectivity of soda-lime-silicate glass and the structure consists of smaller

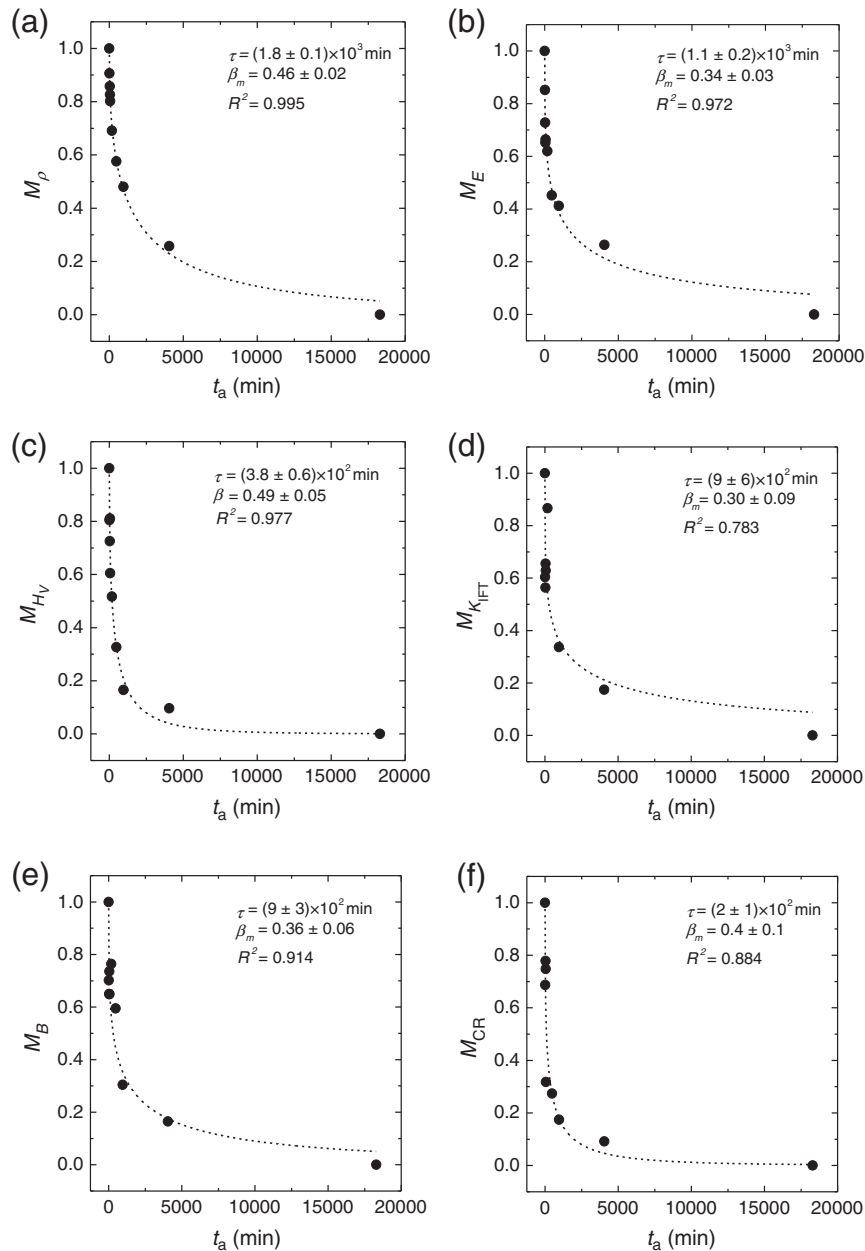


Fig. 7. Relaxation functions M of (a) density, (b) Young's modulus, (c) Vickers hardness, (d) indentation fracture toughness, (e) brittleness index, and (f) crack resistance during isothermal holds at 973 K for different durations t_a . The dashed curves represent Kohlrausch fits using Eq. (1). The fitted values of the characteristic relaxation time τ , the fractional exponent β_m and the coefficient of determination R^2 are given.

Si–O–Si bond angles. This leads to a decrease in both Young's modulus and Vickers hardness compared to an annealed glass. The high fictive temperature glasses were also found to exhibit less brittle behavior. In addition, Ito et al. [27] showed an increase of the indentation fracture toughness with increasing fictive temperature in soda–lime–silicate glasses. Koike et al. [24] confirmed this observation by performing double cleavage drilled compression (DCDC) experiments in less brittle glass and concluded that the indentation fracture toughness is mainly governed by the extent of densification during indentation.

Understanding the underlying structural origins of these findings are important for designing glasses with optimum chemical composition and thermal history in order to achieve the desired mechanical properties. Young's modulus increases due to the overall compaction of the network, which increases the resistance toward stresses [40,41]. However, understanding the structural origins of changes in indentation behavior with thermal history is more complicated. This is because indentation-induced inelastic deformation of glass is determined by both densification (volume contraction) and shear flow (volume conservation) during indentation [42,43]. Glasses with low Poisson's ratio and packing density (such as silica) exhibit indentation deformation governed by densification, whereas glasses with high Poisson's ratio and packing density (such as soda–lime–silicate) exhibit indentation deformation governed by shear plasticity [43–45]. Using temperature-dependent constraint theory [46,47], the composition dependence of Vickers hardness can be predicted by counting the number of two-body bond-stretching and three-body bond-bending constraints associated with each of the network forming species [48–50]. Since hardness increases with increasing number of rigid network constraints, we infer that hardness increases with decreasing fictive temperature due to the combined effects of bond shortening (i.e., stronger constraints) and more constraints per unit volume.

The crack resistance of glasses is improved when the inelastic deformation is governed by densification rather than shear flow, since densification does not result in the subsurface shear cracking damage associated with shear flow [51]. The facts that indentation fracture toughness and crack resistance decrease as a result of annealing could thus be ascribed to the overall network compaction, i.e., there is less open space available for deformation prior to cracking in the annealed glasses.

The quantitative dependence of the mechanical properties on the annealing time is explored in the following. In general, the non-exponential nature of glass relaxation can be described by various distributions [52]. Using Eq. (1) two fractional exponents have been generally distinguished indicating different relaxation pathways. Stress relaxation, in which both short- and long-range relaxation pathways are activated, obeys $\beta_m = 3/5$. Structural relaxation, in which only long-range forces are in effect, obeys $\beta_m = 3/7$ [7]. It is important to note that the two values of β_m are possible in the same glass composition at the same set of temperatures depending on the relaxation mechanism [16]. Thus, structural relaxation has a relaxation time over a magnitude longer than that of stress relaxation at the same temperature due to the depletion of short-range diffusion channels in the former type.

We describe the relaxation process of the mechanical properties in terms of a relaxation function, $M(t_a)$, for the isothermal experiment. $M(t_a)$ is defined as the fraction unrelaxed at time t_a ,

$$M(t_a) = \frac{P(t_a) - P(\infty)}{P(0) - P(\infty)}, \quad (7)$$

where $P(t_a)$ is any thermodynamic property at time t_a , $P(\infty)$ its equilibrium value, and $P(0)$ the initial value. $M(t_a)$ is then described by the stretched exponential form of Eq. (1). We therefore fit the time evolution of each of the mechanical properties by setting $P(\infty)$ to be the property for the 18300 min annealed glasses.

In Fig. 7(a–f), we show that the relaxation functions for density, Young's modulus, hardness, indentation fracture toughness, brittleness index, and crack resistance are all generally fit well using Eq. (1). The fitted values of τ and β_m and the coefficient of determination R^2 are stated in each figure. Given the relatively few number of data points for each property and the noise in the measurements (especially at short times), we find that the mechanical properties appear to follow a common underlying stretched exponential relaxation behavior, with an average fractional exponent of 0.40 close to the Phillips value of $3/7 \approx 0.43$. Hence, the mechanical properties seem to follow the relaxation kinetics for structural relaxation dominated by long-range interactions as they are determined by the network structure and topology [21,48,53]. In contrast, the structural rearrangements associated with stress relaxation ($\beta_m = 3/5$) involve the shortest-path rearrangements necessary to relieve the sample of the applied stress [16]. However, for structural relaxation, the driving force for relaxation is the thermodynamic disequilibrium of the high fictive temperature glass, where short-range relaxation pathways are already annihilated during glass formation, whereas the long-range pathways are frozen-in.

On the other hand, if we analyze structural relaxation on a larger data basis (oxide glasses at different annealing temperatures T_a), including fractional exponent of birefringence [54,55], excess enthalpy [55–57], fictive temperature [58–60], density [16,61], shear modulus (G) [62] and corresponding stress relaxation [16], the variance in β_m is larger at $T_a/T_g < 1$ (Fig. 8). While β_m -data on fictive temperature and excess enthalpy seem to increase, birefringence relaxation decreases with increasing T_a/T_g . For the first, extrapolation of sub- T_g data towards $T_a/T_g = 1$ was introduced to take into account the narrowing of the energy distribution during equilibration at the annealing temperature and therefore, an increase in the fractional exponent for increasing annealing temperatures [57]. For the latter, decreasing β_m with increasing T_a would imply a more localized process of relaxation, which is in contradiction to the fail of experimental evidence for short-range structural orientation in birefringent glasses [63]. Other reasons for an apparent temperature dependence may come from contributions of fast relaxation modes (β , γ). For γ -relaxation, the use of Kohlrausch function was shown to be limited since Eq. (1) does not fit dielectric relaxation data over more than a few decades of frequency [64]. Thus, other relaxation models for ionic transport and NMR spin-lattice relaxation such as hopping from one potential well to another were discussed [65,66]. Finally,

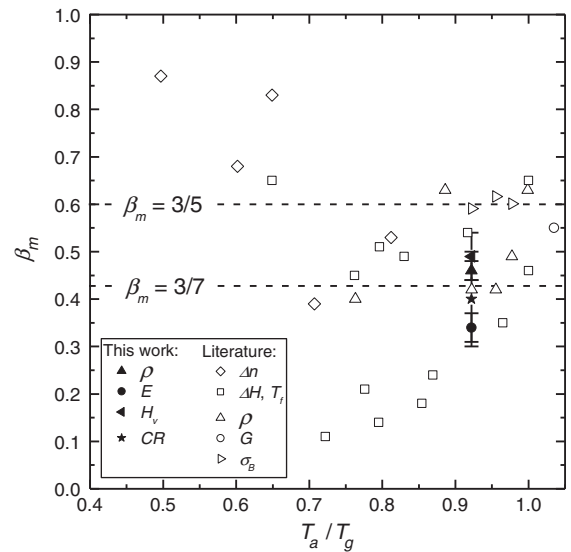


Fig. 8. Fractional exponent β_m as a function of the reduced temperature T_a/T_g of oxide glasses. Relaxation data: birefringence (Δn) [54,55]; excess enthalpy (ΔH) [55–57]; fictive temperature (T_f) [58–60]; density (ρ) [16,61]; shear modulus (G) [62]; and bending stress (σ_B) [16].

we note that the diffusion-trap model predicting the two universal values of β_m assumes that the relaxation occurs in microscopically homogenous glass samples. The presence of inhomogeneities causes the model to fail [67,68], which may be the case in some of the work described above. Certainly, more work will be necessary to fully understand the apparent temperature dependence of β_m in structural relaxation of glasses.

5. Conclusions

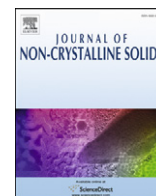
Stretched exponential relaxation is a common feature of glassy systems and for homogenous samples it attains one of two critical values of the stretching exponent β_m . Here, we have shown that the mechanical properties (elastic modulus, hardness, fracture toughness, brittleness, and crack resistance) of an alkaline earth aluminosilicate glass appear to follow the relaxation mechanism for structural relaxation ($\beta_m = 3/7$) involving long-range relaxation pathways. In detail, density, Young's modulus, hardness, and brittleness increase with decreasing fictive temperature, whereas indentation fracture toughness and crack resistance decrease with decreasing fictive temperature. The annealed glasses have more and stronger constraints per unit volume, which causes an increase of Young's modulus and hardness. However, they also have less open space available for deformation prior to cracking, which decreases the crack resistance and indentation fracture toughness.

Acknowledgments

S.S. and J.D. gratefully acknowledge financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of SPP 1594 (grant # DE 598/22-1). M.M.S. thanks John C. Mauro and Natesan Venkataraman of Corning Incorporated and Yuanzheng Yue of Aalborg University for many valuable discussions.

References

- [1] J.C. Mauro, P.K. Gupta, R.J. Loucks, J. Chem. Phys. 126 (2007) 184511.
- [2] P.K. Gupta, J.C. Mauro, J. Chem. Phys. 126 (2007) 224504.
- [3] J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, Phys. A 391 (2012) 3446.
- [4] G.W. Scherer, Relaxation in Glass and Composites, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [5] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, J. Appl. Phys. 88 (2000) 3113.
- [6] R. Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys. Chem. 91 (1854) 179.
- [7] J.C. Phillips, Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 1133.
- [8] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, J. Chem. Phys. 99 (1993) 4201.
- [9] K.L. Ngai, J. Non-Cryst. Solids 95–96 (1987) 969.
- [10] G.N. Greaves, K.L. Ngai, Phys. Rev. B 52 (1995) 6358.
- [11] I. Farnan, J.F. Stebbins, Science 265 (1994) 1206.
- [12] J.F. Stebbins, S. Sen, I. Farnan, Am. Mineral. 80 (1995) 861.
- [13] R. Brückner, Glastechn. Ber. 37 (1964) 536.
- [14] S.V. Nemilov, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 1243.
- [15] J. Deubener, H. Bornhöft, S. Reinsch, R. Müller, J. Lumeau, L.N. Glebova, L.B. Glebov, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 126.
- [16] M. Potuzak, R.C. Welch, J.C. Mauro, J. Chem. Phys. 135 (2011) 214502.
- [17] A.Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc. 29 (1946) 240.
- [18] T.M. Gross, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4056.
- [19] R. Brückner, J. Non-Cryst. Solids 5 (1970) 123.
- [20] H. Scholze, Glass, Springer Verlag, New York, 1991.
- [21] L. Wondraczek, J.C. Mauro, J. Eckert, U. Kühn, J. Horbach, J. Deubener, T. Rouxel, Adv. Mater. 23 (2011) 4578.
- [22] B. Varughese, Y. Lee, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 241 (1998) 134.
- [23] H. Li, A. Agarwal, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1393.
- [24] A. Koike, M. Tomozawa, S. Ito, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2675.
- [25] G.E. Stong, J. Am. Ceram. Soc. 20 (1937) 16.
- [26] F.C. Eversteijn, J.M. Stevels, H.I. Waterman, Phys. Chem. Glasses 1 (1960) 134.
- [27] S. Ito, J. Sehgal, S. Deutschbein, in: Proceedings ICG Annual Meeting 2000, Amsterdam, 2000, p. S.1.1.
- [28] S. Ito, T. Taniguchi, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 173.
- [29] J.C. Mauro, D.C. Allan, M. Potuzak, Phys. Rev. B 80 (2009) 094204.
- [30] M. Potuzak, J.C. Mauro, T.J. Kiczinski, A.J. Ellison, D.C. Allan, J. Chem. Phys. 133 (2010) 091102.
- [31] X.J. Guo, M. Potuzak, J.C. Mauro, D.C. Allan, T.J. Kiczinski, Y.Z. Yue, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 3230.
- [32] M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, in: Proc. X Int. Congr. Glass, 11, 1974, p. 39.
- [33] M.V. Swain, M. Wittling, in: R.C. Bradt (Ed.), Fracture mechanics in ceramics, Vol. 11, Plenum Press, New York, 1996, pp. 379–387.
- [34] G.D. Quinn, in: R.C. Bradt, D. Munz, M. Sakai, K.W. White (Eds.), Fracture mechanics of ceramics, Springer, New York, 2003, pp. 149–171.
- [35] S. Striepe, N. Da, J. Deubener, L. Wondraczek, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1032.
- [36] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 13.
- [37] G.D. Quinn, R.C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 673.
- [38] B.R. Lawn, D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 347.
- [39] M.M. Smedskjaer, M. Jensen, Y.Z. Yue, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 893.
- [40] G.E. Stong, J. Am. Ceram. Soc. 20 (1937) 16.
- [41] N. Lonnroth, C.L. Muhlstein, C. Pantano, Y.Z. Yue, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3887.
- [42] K.W. Peter, J. Non-Cryst. Solids 5 (1970) 103.
- [43] A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, J. Non-Cryst. Solids 31 (1979) 415.
- [44] S. Yoshida, J.-C. Sanglebouef, T. Rouxel, J. Mater. Res. 20 (2005) 3404.
- [45] T. Rouxel, H. Ji, J.P. Guin, F. Augereau, B. Rufflé, J. Appl. Phys. 107 (2010) 094903.
- [46] J.C. Mauro, P.K. Gupta, R.J. Loucks, J. Chem. Phys. 130 (2009) 234503.
- [47] J.C. Mauro, Am. Ceram. Soc. Bull. 90 (4) (2011) 31.
- [48] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, Y.Z. Yue, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 115503.
- [49] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y.Z. Yue, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 12930.
- [50] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, S. Sen, J. Deubener, Y.Z. Yue, J. Chem. Phys. 133 (2010) 154509.
- [51] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1768.
- [52] G.G. Naumis, G. Cocho, New J. Phys. 9 (2007) 286.
- [53] T. Rouxel, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3019.
- [54] M. Ya, J. Deubener, Y.Z. Yue, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 745.
- [55] M.A. DeBolt, A.J. Easteal, P.B. Macedo, C.T. Moynihan, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 19.
- [56] C.T. Moynihan, S.N. Crichton, S.M. Opalka, J. Non-Cryst. Solids 131–133 (1991) 420.
- [57] X. Guo, J.C. Mauro, M. Potuzak, Y.Z. Yue, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1356.
- [58] T. Rouxel, J.L. Besson, D. Fargeot, S. Hampshire, J. Non-Cryst. Solids 175 (1994) 44.
- [59] S.N. Crichton, C.T. Moynihan, J. Non-Cryst. Solids 102 (1988) 222.
- [60] A. Koike, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4981.
- [61] G.W. Scherer, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 374.
- [62] K. Müller, N.S. Bagdassarov, M. James, H. Schmeling, J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 319 (2003) 44.
- [63] J. Wu, J. Deubener, J.F. Stebbins, L. Grygarova, H. Behrens, L. Wondraczek, Y. Yue, J. Chem. Phys. 131 (2009) 104504.
- [64] A. Hunt, J. Non-Cryst. Solids 168 (1994) 258.
- [65] I. Svare, F. Borsa, D.R. Torgeson, S.W. Martin, Phys. Rev. B 48 (1993) 9336.
- [66] S. Sen, A.M. George, J.F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 197 (1996) 53.
- [67] J.C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 3853.
- [68] G.G. Naumis, J.C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 893.



Elastic and micromechanical properties of isostatically compressed soda–lime–borate glasses

Simon Striepe^a, Morten M. Smedskjaer^{b,*}, Joachim Deubener^a, Ute Bauer^c, Harald Behrens^c, Marcel Potuzak^d, Randall E. Youngman^d, John C. Mauro^d, Yuanzheng Yue^{b,e}

^a Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

^b Section of Chemistry, Aalborg University, DK-9000 Aalborg, Denmark

^c Institute of Mineralogy, Leibniz University Hannover, 30167 Hannover, Germany

^d Science and Technology Division, Corning Incorporated, Corning, NY 14831, USA

^e Key Laboratory for Glass and Ceramics, Shandong Polytechnic University, Jinan 250353, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 November 2012

Received in revised form 2 January 2013

Available online xxxx

Keywords:

Compression;

Mechanical properties;

Pressure history;

Borate glass

ABSTRACT

Isostatic pressure-induced changes in elastic constants and micromechanical properties of soda–lime–borate glasses of molar composition $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (90-x)\text{B}_2\text{O}_3$ with $x=5, 15$, and 25 were determined by performing Brillouin scattering and Vickers indentation experiments. An increase of the isostatic pressure up to 570 MPa resulted in an increase of Young's modulus of 19, 11, and 7% and of hardness at 9.81 N load of 33, 22, and 18% for $x=5, 15$, and 25 , respectively. The decrease in the resistance to crack initiation (ratio of at least 2) and the increase in the crack-to-indent ratio (change > 13%) followed the same compositional trend. Consequently, fracture toughness and brittleness of the soda–lime–borate glasses were negatively and positively correlated with isostatic pressure, respectively. These changes were correlated with the overall decrease of the molar volume.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pressure-induced structural changes in crystals are well-known and understood phenomena. Notwithstanding recent progress [1,2], the origin and consequences of pressure-induced structural changes in non-crystalline solids still need to be better understood. In contrast to other glass systems (e.g., organic and metallic glasses), much less studies have been done on frozen-in pressure-induced changes in structure and properties of oxide glasses. The inherent structural disorder in oxide glasses makes the problem of determining the connectivity and local environment around cations and oxygen anions especially challenging.

B_2O_3 is one of the simplest glass-forming oxides and has received much attention due to its importance as a component in most contemporary industrial glasses. Among the network-forming cations, boron is unique in its ability to transform between three-fold (B^{III}) and four-fold (B^{IV}) coordination with variations in composition [3–6], temperature [7–9], and pressure [10–19]. Knowledge of the pressure-induced structural changes in simple glass-forming systems such as B_2O_3 is thus crucial for understanding changes in macroscopic properties and densification mechanisms of multicomponent oxide glasses under pressure. Pure B_2O_3 glass at ambient pressure consists of corner-sharing BO_3 triangles,

a large fraction of which combine to form three-membered boroxyl ring units [19–23]. Upon addition of alkali or alkaline earth oxide into B_2O_3 , there are two possibilities: (a) creation of a non-bridging oxygen (NBO), rupturing the linkage between two trigonally coordinated B^{III} groups; or (b) conversion of boron from a three- to a four-coordinated state without the creation of NBO [24]. For a fixed composition, trigonal boron is converted into tetrahedral boron at high pressures [12], whereas it is stable at high temperature [7–9]. Since B^{IV} units require the presence of network-modifiers (such as Na^+ or Ca^{2+}) for charge-balancing, the $\text{B}^{\text{III}}\text{--B}^{\text{IV}}$ conversion should be accompanied by changes in the modifier environments. Furthermore, since macroscopic glass properties depend strongly on boron speciation [5,6,24–26], tailoring of the boron coordination environment becomes an important approach for achieving the technologically desired properties of boron-containing glasses. While numerous studies have been done with respect to the structural response to compression [12–19], little attention has been devoted to the resulting impact on the glass properties.

In this work, we prepare three soda–lime–borate ($\text{Na}_2\text{O}\text{--CaO}\text{--B}_2\text{O}_3$) glasses with the $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ ratios of 0.06, 0.20, and 0.38, i.e., with different initial ratios of B^{III} to B^{IV} , and then isostatically compress the glasses slightly above their respective glass transition temperatures (T_g) for a certain duration, and then slowly cool them under pressure in order to freeze-in the compressed glass structure. Afterwards, we measure the responses of the mechanical properties of the compressed glasses, such as elastic moduli, hardness, crack resistance and brittleness, to the degree of compression. The influence of the initial boron

* Corresponding author. Tel.: +45 51427672.

E-mail address: mos@bio.aau.dk (M.M. Smedskjaer).

speciation on mechanical properties is also taken into account in this study. We reveal the underlying physics controlling mechanical properties of the compressed glasses in terms of the concurrent changes in short range order and network compaction.

2. Experimental procedure

2.1. Sample preparation

The three glass samples were prepared from analytical reagent-grade H_3BO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), and CaCO_3 (Fluka, $\geq 99\%$) powders. The nominal compositions were (in mol%): $x\text{Na}_2\text{O}-(90-x)\text{B}_2\text{O}_3$ with $x = 5, 15$, and 25 (Table 1). The thoroughly mixed batches (each 400 g) were melted in a covered $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ crucible at 1050°C ($x = 5$), 1150°C ($x = 15$), and 1100°C ($x = 25$) in an inductively heated furnace. Melting in an induction furnace helps to enhance melt homogeneity and minimize boron evaporation. To obtain glasses, the melts were cast onto a brass plate and cooled in air to room temperature. Measurements of the weight loss due to melting indicate that the final glasses are within 1–2 wt.% of the desired compositions.

After determining the glass transition temperature [6], the as-prepared glasses were annealed at their respective T_g , i.e., 435°C ($x = 5$), 502°C ($x = 15$), and 491°C ($x = 25$), for 2 h to diminish internal stresses. The isothermal annealing at T_g was followed by slow cooling to room temperature. Subsequently, all samples were kept in containers with desiccants.

2.2. Compression experiments

Sample rods ($4 \times 4 \times 30 \text{ mm}^3$) for the compression experiments were cut using a diamond wire saw under water-free conditions due to the hygroscopic character of the borate glasses and then compressed using a cold seal pressure vessel. Temperature at the sample position

was monitored using NiCr–Ni thermocouples (accuracy $\pm 10 \text{ K}$). The pressure was measured with a strain gauge manometer (accuracy $\pm 5 \text{ MPa}$) and kept constant using an automatic pumping system. The rods were loaded into the vessel under an argon gas. The samples were then heated under pressure to a temperature around $T_g + 20 \text{ K}$, followed by equilibration at this temperature for $\sim 3 \text{ min}$, and finally cooled to room temperature at an initial cooling rate of $\sim 3 \text{ K/min}$. It is important to quench the samples at a well-controlled cooling rate in order to separate the pressure-induced effects from any thermally induced effects. Furthermore, since the structural relaxation time at T_g is around 100 s , we notice that there is sufficient time for the supercooled liquid to structurally equilibrate with the high pressure environment before the cooling begins. The experiments were performed at the following pressures (p): 0.1, 100, 200, 300, 400, 500, and 570 MPa .

2.3. Brillouin scattering

Brillouin scattering experiments were performed to correlate structural changes with changes in the elastic moduli. Therefore, following the isostatic compression experiments, samples were cut with a diamond wire saw to $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ dimensions. The large faces were polished using diamond powder of 250 nm . We used a Tandem Fabry–Perot Interferometer TFP-1 (JRS Scientific Instruments) as a spectrometer in the Brillouin scattering system. The light source was a Spectra Physics Excelsior low-power continuous wave laser (Newport Corporation) at 532 nm with 200 mW power output. Spectra were acquired in both 90° right angle scattering and 180° backscattering geometries. The Brillouin shift ν is then given by

$$\nu = \frac{2nc}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

where n is the refractive index of the material at wavelength λ , c is the velocity of sound in the material, and θ is the angle between the wavevectors. The Brillouin experiments were thus used to calculate the sound velocity of both longitudinal waves during backscattering (c_l) and transverse waves during right angle scattering (c_t). From

Table 1

Chemical composition (batch), density (ρ), densification ($\Delta\rho/\rho_0$), molar volume (V_M), and atomic packing factor (APF) of the three soda–lime–borate glasses compressed at different pressures (p). Numbers in parenthesis give uncertainty of last digit.

Glass	Na_2O (mol%)	CaO	B_2O_3	p (MPa)	ρ (g cm^{-3})	$\Delta\rho/\rho_0$ (%)	V_M^a (%)	APF ^b (%)
$x = 5$	5	10	85	0.1	2.154(1)	0.0	31.515	54.6
				100	2.180(2)	1.2	31.139	55.5
				200	2.203(4)	2.3	30.814	56.1
				300	2.224(6)	3.2	30.523	56.6
				500	2.243(3)	4.1	30.224	57.1
				570	2.259(1)	4.9	30.305	57.5
$x = 15$	15	10	75	0.1	2.327(2)	0.0	28.844	57.7
				100	2.345(4)	0.8	28.622	57.9
				200	2.356(1)	1.2	28.489	58.2
				300	2.369(4)	1.8	28.333	58.5
				400	2.385(4)	2.5	28.142	58.9
				500	2.392(2)	2.8	28.060	59.1
$x = 25$	25	10	65	570	2.398(3)	3.1	28.048	59.2
				0.1	2.438(6)	0.0	27.217	60.2
				100	2.442(7)	0.2	27.173	60.3
				200	2.462(2)	1.0	26.952	60.8
				300	2.471(4)	1.4	26.854	61.0
				400	2.482(6)	1.8	26.735	61.3
				500	2.489(4)	2.1	26.670	61.5
				570	2.491(2)	2.2	26.638	61.5

Key: ^a $V_M = M_{\text{Glass}}/\rho_{\text{Glass}}$, ^b $\text{APF} = \sum x_i V_i / V_M$ where x_i is the molar fraction, $V_i = 4\pi N_A (r_i^3/3 + kr_i^3)/3$ the ionic volume of the i th constituent (N_A = Avogadro number, r_i = ionic radius using 135 pm (O^{II}), 100 pm (Ca^{VI}), 102 pm (Na^{VI}), 11 pm (B^{IV}) and 1 pm (B^{III}) [27] and $\text{B}^{IV}/\text{B}^{III}$ ratio [28]) with M_iO_k chemical formula and molar volume V_M of the glass.

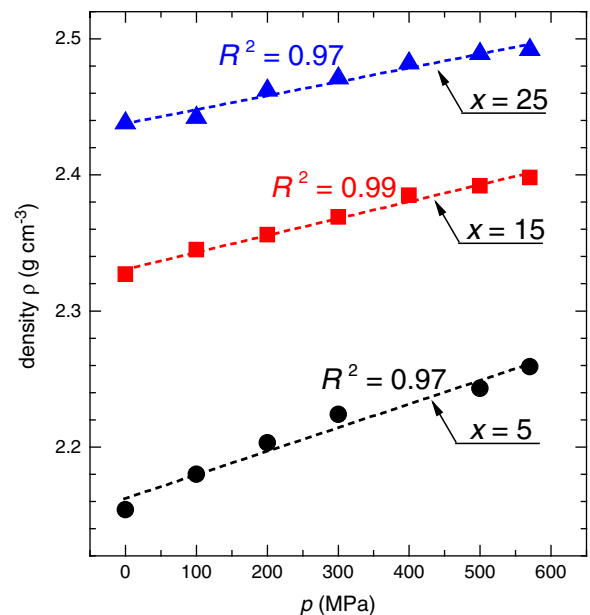


Fig. 1. Density of the three soda–lime–borate glasses as a function of the isostatic pressure (p). The errors associated with the density are smaller than the size of the symbols.

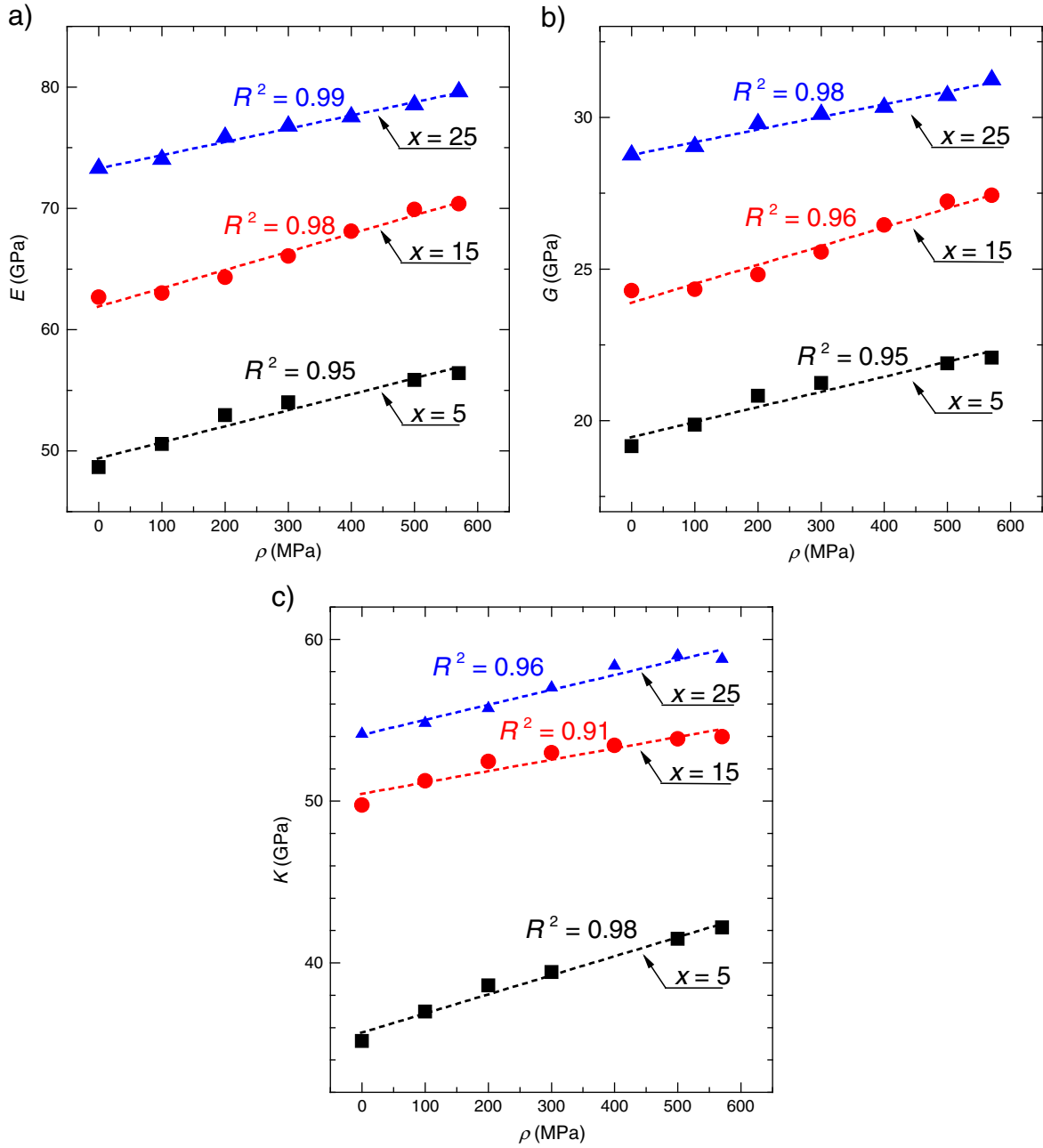


Fig. 2. Influence of isostatic pressure (p) on the (a) Young's modulus E , (b) shear modulus G , and (c) bulk modulus K for the three glasses. The errors associated with the elastic moduli are smaller than the size of the symbols.

these sound velocities and the density (ρ), we can calculate Young's modulus E as

$$E = \frac{c_t^2}{c_l^2 - c_t^2}, \quad (2)$$

the shear modulus G as

$$G = \rho \cdot c_t^2, \quad (3)$$

and the bulk modulus K as

$$K = \rho \cdot c_l^2 - \frac{4}{3}G. \quad (4)$$

The refractive indices and densities required for these calculations were determined by refractometry [28] and buoyancy in pure ethanol ($\rho = 790 \text{ kg m}^{-3}$), respectively.

2.4. Vickers indentation

The hardness, crack resistance, indentation fracture toughness, and brittleness of the samples were determined using a Vickers nano-indenter (UNAT-M, Asmec) in the load range from 0.10 to 1.50 N and a micro-indenter (HNV2000, Shimadzu) in the load range from 0.98 N to 9.81 N. The indent diagonals and number of radial corner cracks were measured using a 3D laser scanning microscope (VK-9700K, Keyence).

Hardness was determined at loads of 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75 N (20 indents each) and 0.98, 1.96, 4.90 and 9.81 N (5 indents each) in air

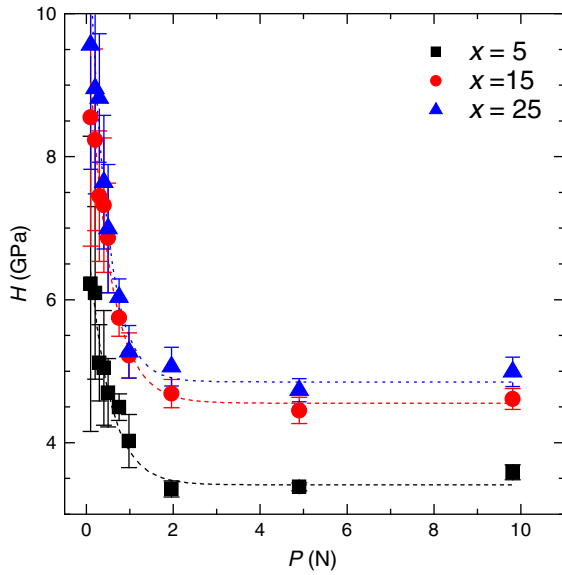


Fig. 3. Effect of indentation load (P) on Vickers hardness (H) for the glasses treated at $p = 0.1$ MPa. For loads above 2 N, a constant hardness is observed. Lines are intended as visual guides.

(RH \approx 50%) at room temperature using a dwell time of 15 s. The hardness (H) was calculated as

$$H = \frac{P}{\alpha_0 a^2}, \quad (5)$$

where P is load, α_0 is the indenter geometry constant (2.157 for Vickers), and a is the half diagonal of the indent [29]. Crack resistance was determined by performing the indentations in air at room temperature using a dwell time of 15 s and different loads of 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, and 1.50 N. We left the samples for one day in air at room temperature to allow for subcritical crack growth. Twenty indentations were performed at each load. The number of radial corner cracks was then counted. The crack resistance of the glasses was quantified as the load resulting in an average of two out of four radial cracks at the corner of the indentations [30].

To minimize subcritical crack growth, indentation was repeated at 9.81 N (dwell time = 15 s) but immediately (\approx 15 s) following the indentation, the indent's half diagonal a and the indentation crack length c (distance from indent center to crack tip) were measured. The ratio of the crack-to-indent size (c/a) of median (half-penny) cracks was then

Table 2

Vickers hardness of glasses treated at $p = 0.1$ MPa. Numbers in parenthesis give uncertainty of last digit.

Indentation load (N)	Vickers hardness (GPa)		
	$x = 5$	$x = 15$	$x = 25$
0.10	6(2)	9(2)	10(2)
0.20	6(1)	8(1)	9(2)
0.30	5.1(5)	7.4(9)	8.8(9)
0.40	5.0(8)	7.3(9)	7.6(9)
0.50	4.7(5)	6.9(8)	7.0(9)
0.75	4.5(2)	5.7(3)	6.0(3)
0.98	4.0(4)	5.2(3)	5.3(4)
1.96	3.4(1)	4.7(2)	5.1(3)
4.90	3.4(1)	4.5(2)	4.7(2)
9.81	3.6(1)	4.6(1)	5.0(2)

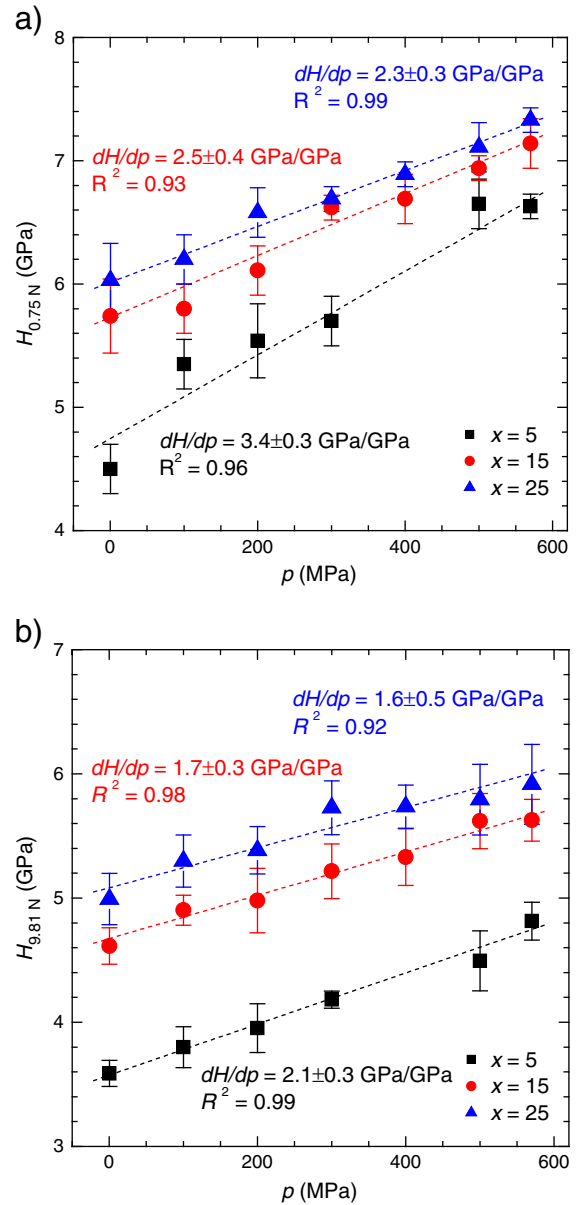


Fig. 4. Glass hardness (H) for the three compositions as a function of the applied isostatic pressure (p). The hardness is reported for applied indentation loads of (a) 0.75 N and (b) 9.81 N, as indicated in Fig. 3. The slopes of the curves (dH/dp) for the three glasses are given in the figure.

used as a measure of the indentation fracture toughness (K_{IFT}) of the glasses [31]:

$$K_{IFT} = \varphi \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{H\sqrt{a}}{\phi} \right) \left(\frac{H}{E\phi} \right)^{-2/5}, \quad (6)$$

where φ is a material-independent constant for Vickers-produced cracks (≈ 0.129) and ϕ is a geometrical parameter (≈ 3). We note that the fracture toughness values obtained from the Vickers indentation test are different from those determined using other standardized tests [32] and should therefore only be used for internal comparison. We note further that indentation fracture toughness standard techniques using the chevron notch beam (CNB) or V-notched beam (SEVNB) require larger quantity of each sample, which was not available due to the limited volume of the utilized pressure vessel. Therefore, we used an alternative indentation method to compare the different glasses in our study internally

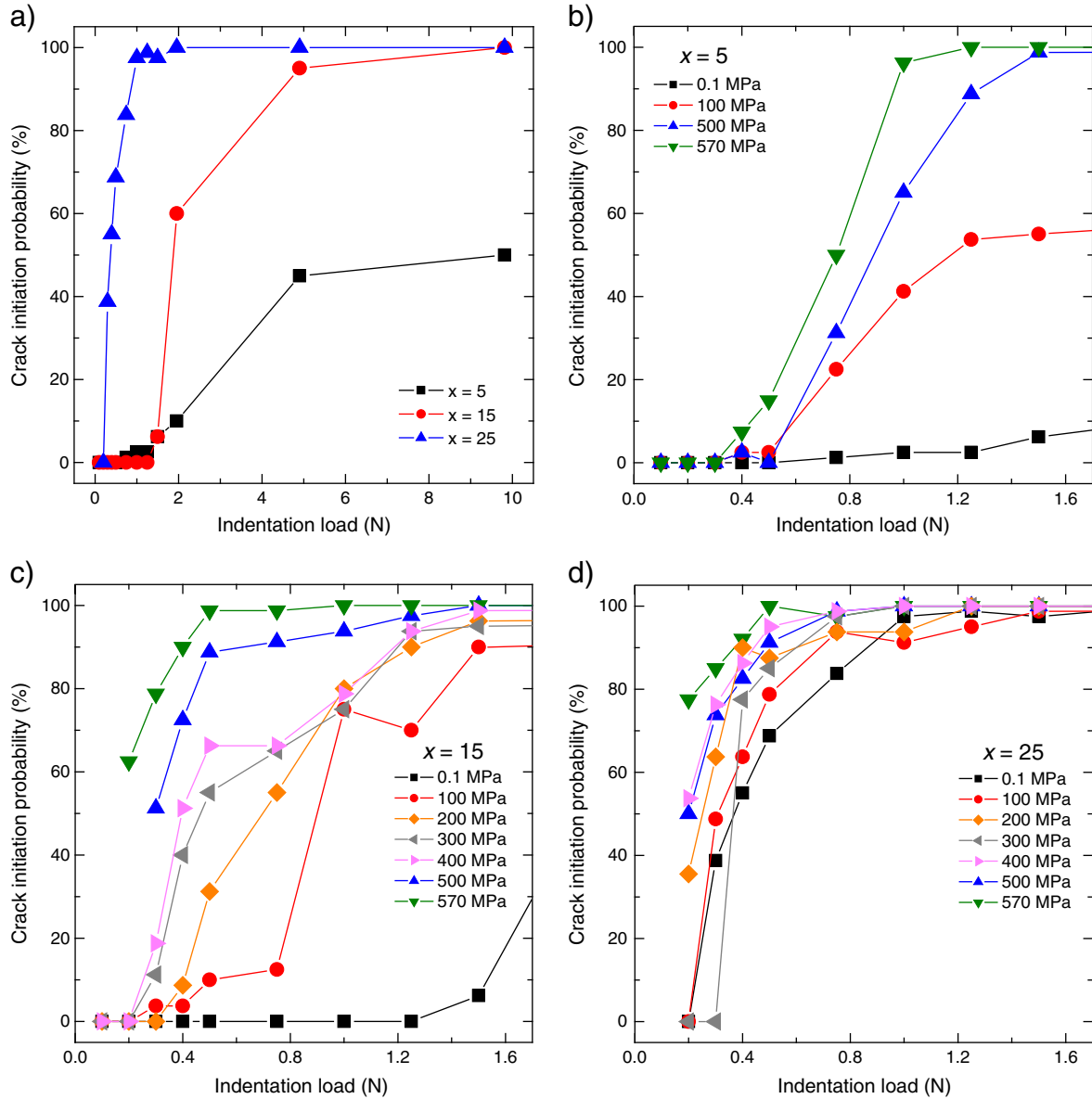


Fig. 5. Crack initiation probability as a function of the applied indentation load for the three borate glasses treated at (a) $p = 0.1$ MPa and compressed at different isostatic pressures with (b) $x = 5$, (c) $x = 15$, and (d) $x = 25$. From these data, the crack resistance (CR) is calculated as the load that causes the crack initiation probability to reach 50%.

and we are fully aware that the results will not be as precise as the above-mentioned CNB or SEVNB techniques.

The brittleness index B was calculated [33] as

$$B = \frac{H}{K_{IFT}}. \quad (7)$$

3. Results

Fig. 1 shows that isostatic pressure and density are positively correlated. With increasing sodium content of the glasses, the slope of the lines (i.e., $d\rho/dp$) decreases, while the increase in density was larger for increasing x from 5 to 15 and 25 as increasing the pressure from ambient to 570 MPa for all three series of glasses. Density data are used to calculate densification $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ (ρ is the density of the glasses compressed and frozen-in under any isostatic pressures, which is measured at room temperature; ρ_0 is the density at ambient pressure ($= 0.1$ MPa) and at room temperature), molar volume V_M , and the atomic packing factor APF of the three glass compositions compressed at different

isostatic pressures. Like density, APF also increases with increasing isostatic pressure for all three series of glasses. Consistently, V_M is negatively correlated with isostatic pressure. The changes in all density derived parameters with pressure are smaller for increasing sodium content of the glasses. In particular, densifications of 4.9% ($x = 5$), 3.1% ($x = 15$) and 2.2% ($x = 25$) are achieved for quenching under the isostatic pressure of 570 MPa. All ρ , $\Delta\rho/\rho_0$, V_M and APF data are compiled in Table 1. Fig. 2(a–c) shows the pressure history dependence of the elastic moduli through Brillouin scattering. It is seen that Young's modulus E , shear modulus G , and bulk modulus K all increase approximately linearly with increasing isostatic pressure (as an approximate measure of the degree of the frozen-in compression) for the three glass compositions.

In addition to the elastic deformations described above, we have also studied the resistance of the glasses to inelastic deformations during sharp contact loading. To do so, we have determined the indentation load (P) dependence of hardness (H) of the three glasses treated at $p = 0.1$ MPa (Fig. 3). Hardness decreases with increasing load for $P < 2$ N and then reaches a constant value at higher loads. Hardness data were compiled in Table 2. For the compacted glasses two hardness values ($P = 0.75$ N and $P = 9.81$ N) were used in this study in order to

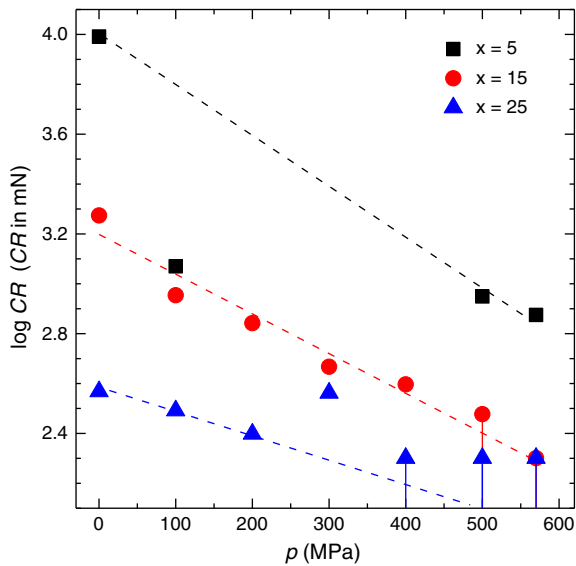


Fig. 6. Influence of isostatic pressure (p) on crack resistance (CR) for the three compositions. Crack resistance was calculated as the indentation load that causes the crack initiation probability to reach 50%. The error bars in one direction indicate that the data point represents an upper or lower limit of the crack resistance. Dashed lines are intended as visual guides.

access probable density dependence of the indentation size effect (ISE). Fig. 4 shows the isostatic pressure dependence of hardness for the three glass compositions. The increase of the compression of the glass network results in an approximately linear increase in hardness. The rate of the change in hardness with isostatic pressure (dH/dp) is composition dependent, viz., dH/dp decreases with increasing x . dH/dp is larger for small indentation loads inside the ISE range ($P=0.75$ N) than at larger loads, where hardness is independent of P . Fig. 5 shows the number of radial cracks initiated by the sharp contact load of the Vickers diamond in air of the three glasses with different isostatic pressures. The crack initiation probability generally increases with the applied indentation loads and the pressures for all three glasses. However, there is a composition dependence of this effect, e.g., the 25 mol% Na_2O glass exhibits considerably lower crack resistance. To quantify this dependence, we determine the indentation load at which the crack initiation

probability would be 50% and refer to this load as the crack resistance (CR) [30]. As shown in Fig. 6, the crack resistance generally decreases with increasing p and increasing x .

In order to minimize subcritical crack growth, length of radial cracks c and half diagonals of the indents a were determined shortly (15 s) after indentation ($P=9.81$ N). Fig. 7 shows the compression dependence of the c/a ratio for the three glasses. The missing data points for some of the 25 mol% glass samples are due to interpenetration of crack patterns with the neighboring indent during automatic indentation on the limited surface area of the small samples. In these cases, c/a ratios for $P=4.9$ N were collected and reported in Table 3. Utilizing data of c/a ratio, hardness, and Young's modulus, the indentation fracture toughness (K_{IFT}) and the brittleness index (B) were calculated from Eqs. (6) and (7), respectively. K_{IFT} and B values for the three glasses were compiled in Table 3. K_{IFT} decreases with increasing p , implying that the cracks propagate more easily after the glasses have been densified. Consequently, the brittleness index increases with increasing compression of the glasses. Furthermore, Table 3 shows that K_{IFT} and B are negatively and positively correlated with increasing content of Na_2O in the glass, respectively.

4. Discussion

In borosilicate and borate glasses, compression-induced density changes are intimately connected with the change in boron speciation [11,13]. Thus, we assume that the fraction of tetrahedral to total boron (N_4) increases with increasing p for the soda–lime–borate glasses studied here [28]. However, it has recently been shown that due to the relatively small differences in the partial molar volumes of $\text{BO}_{3/2}$ and $\text{BO}_{4/2}$ structural groups, the change in boron speciation alone cannot account for the density change [11]. In addition, shortening of cation–oxygen bond lengths appears to be an additional origin of the density change. Wu et al. [11] estimated that the boron coordination change in compressed E-glass contributed ~15% to the overall density change. Hence, it should be expected that both overall network compaction and change in boron speciation may influence the mechanical properties. Structural changes in borate glasses due to isostatic pressure have been studied previously by IR and Raman spectroscopy [34,35] and molecular dynamics simulations [36]. These studies demonstrated that besides the fraction of tetrahedral boron, the composition-dependent speciation of larger borate units, e.g., tetraborate groups, changes as well with compression. Calculating in a simplified approach the atomic packing factor (APF) as the ratio between the minimum theoretical volume occupied by the ions and the corresponding molar volume of the glass we found that compaction resulted in increase of APF of 2.9% ($x=5$), 1.5% ($x=15$), and 1.3% ($x=25$) (Table 1).

The impact of changes in the short- and intermediate-range order of the borate and borosilicate glass structure due to isostatic compression on micromechanical properties as reported in literature (see Ref. [37]) will be inspected on basis of the relative change in density $(\rho - \rho_0)/\rho_0$. Fig. 8 illustrates the change in hardness with the densification of the glass structure. In contrast to soda–borate glasses and borosilicate glasses of Ref. [37], the soda–lime–borate glasses of this study exhibit considerably higher hardness at ambient pressure, and a larger positive slope of the H vs. $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ relation. The increase of the slope in the order from soda–borate to borosilicate to soda–lime–borate glasses is assumed to be correlated to the increase in the atomic packing factor and Poisson's ratio of the three different glass families.

Independent of the isostatic pressure, the elastic moduli increase with increasing concentration of Na_2O in the glasses (Fig. 1). When Na_2O is introduced in these glasses (up to a critical amount), the fraction of four-fold coordinated boron increases and the number of non-bridging oxygens (NBOs) decreases, as discussed in detail elsewhere [6,25]. Consequently, the number of bond constraints per atom increases, and this may explain the increases of both elastic moduli and hardness with increasing $[\text{Na}_2\text{O}]$. In contrast to glass structures frozen-in under ambient pressure [38], however, atomic compaction of soda–lime–borate glasses revealed

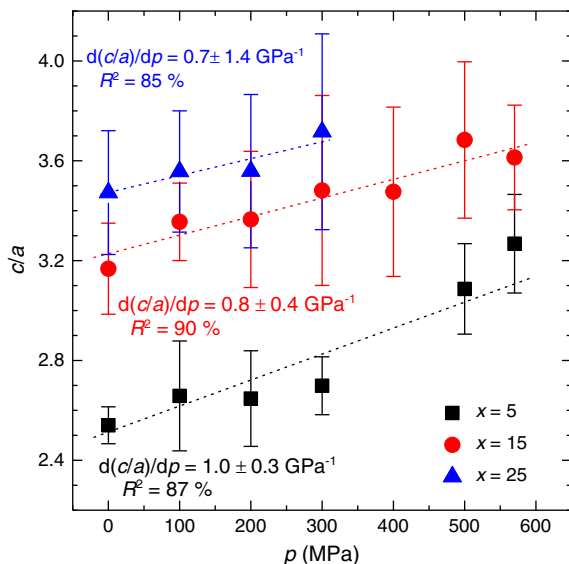


Fig. 7. Ratio of crack length to half diagonal of the indent (c/a) for applied indentation load of 9.81 N as a function of the isostatic pressure of the three glasses. The slopes of the curves ($d(c/a)/dp$) for the three glasses are given in the figure.

Table 3
Young's modulus (E), hardness for indentation loads of 0.75 N ($H_{0.75}^a$) and 9.81 N ($H_{9.81}^b$), crack length-to-half diagonal of indent (c/a), indentation fraction toughness (K_{IT}^c), brittleness index (B) and crack resistance (CR) of the three borate glasses compressed at different pressures (p). Numbers in parenthesis give uncertainty of last digit.

Glass	p (MPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	$H_{0.75}^a$ (GPa)	$H_{9.81}^b$ (GPa)	c/a^c (–)	K_{IT}^c (MPa m ^{1/2})	B^e (μm ^{–1/2})	CR^e (mN)
$x = 5$	0.1	48.7	19.2	35.2	4.5(2)	3.6(1)	2.5(1)	1.00(2)	3.6(2)	9810
	100	50.6	19.9	37.0	5.4(2)	3.8(2)	2.7(2)	0.97(7)	3.9(5)	1175
	200	52.9	20.8	38.6	5.5(3)	4.0(2)	2.6(2)	1.01(6)	3.9(4)	–
	300	54.0	21.2	39.4	5.7(2)	4.2(1)	2.7(1)	1.00(5)	4.2(3)	–
	500	55.9	21.9	41.5	6.6(2)	4.5(2)	3.1(2)	0.85(3)	5.3(5)	890
	570	56.4	22.1	42.2	6.6(1)	4.8(2)	3.3(2)	0.80(5)	6.0(5)	750
$x = 15$	0.1	62.7	24.3	49.8	5.7(3)	4.6(1)	3.2(2)	0.87(5)	5.3(4)	1880
	100	63.0	24.3	51.3	5.8(2)	4.9(1)	3.4(2)	0.82(4)	6.0(4)	900
	200	64.3	24.8	52.5	6.1(2)	5.0(3)	3.4(3)	0.82(6)	6.1(7)	695
	300	66.1	25.6	53.0	6.6(1)	5.2(2)	3.5(4)	0.80(9)	6.5(9)	465
	400	68.1	26.5	53.4	6.7(2)	5.3(2)	3.5(3)	0.82(8)	6.5(8)	395
	500	69.9	27.2	53.8	6.9(1)	5.6(2)	3.7(3)	0.78(7)	7.3(8)	<300
$x = 25$	570	70.4	27.4	54.0	7.1(2)	5.6(2)	3.6(2)	0.80(5)	7.0(6)	<200
	0.1	73.3	24.3	54.2	6.0(3)	5.0(2)	3.5(3)	0.82(5)	6.1(6)	370
	100	74.0	24.3	54.8	6.2(2)	5.3(2)	3.6(3)	0.83(5)	6.4(6)	310
	200	75.9	24.8	55.7	6.6(2)	5.4(2)	3.6(3)	0.83(7)	6.5(8)	250
	300	76.8	25.6	57.0	6.7(1)	5.7(2)	3.7(4)	0.80(9)	7.2(9)	365
	400	77.6	26.5	58.4	6.9(1)	5.7(2)	3.3(4) ^d	0.81(9) ^d	7.1(9) ^d	<200
	500	78.5	27.2	59.0	7.1(2)	5.8(3)	3.3(3) ^d	0.81(6) ^d	7.2(8) ^d	<200
	570	79.6	27.4	58.8	7.3(1)	5.9(3)	3.5(3) ^d	0.74(6) ^d	8.0(9) ^d	<200

Key: ^a $P=0.75$ N, ^b $P=9.81$ N, ^c $P=9.81$ N in after 15 s sit-in time, ^d $P=4.90$ N, ^eAfter 24 h sit-in time.

an additional contribution to hardness as shown in Fig. 9, in which H is plotted as a function of E . This effect is amplified if hardness of the three borate glasses is determined at relative small loads inside the ISE range (not shown). The underlying physical origin of changes in H with composition and the compression degree is complicated, since indentation-induced inelastic deformation of glass is determined by both densification (volume contraction) and shear flow (volume conservation) during indentation [39,40]. The indentation deformation for glasses exhibiting low APF or Poisson's ratio (such as silica) is governed by densification, whereas that for glasses with high APF or Poisson's ratio (such as soda-lime-silicate) is governed by shear plasticity [40–42]. In sodium borate glasses, the deformation largely results from densification for various $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ ratios due to the relatively easy rearrangement of B–O ring structures [43]. Hence, the addition of three-coordinated boron species into a silica glass makes the network less rigid, and this allows for densification under stress [44]. We expect a similar deformation mechanism in the Na_2O – CaO – B_2O_3 glasses studied here.

In general, the hardness linearly increases with the isostatic pressure as shown in Fig. 4. If one assumes that the number of tetrahedrally coordinated boron increases due to compression, the origin of this trend could be explained as follows. The scaling of Vickers hardness with composition can be predicted using temperature-dependent constraint theory [25,26,45]. This can be accomplished by counting the number of two-body bond-stretching and three-body bond-bending constraints associated with the network forming species as a function of composition at the temperature at which the hardness measurements are performed [5,46]. Hardness increases with the average number of network constraints per atom [25]. In other words, hardness is governed by the degree of network connectivity. Introducing alkalis into a SiO_2 glass thus generally decreases H [24], whereas converting boron from three-fold to four-fold coordination in a B_2O_3 glass increases H [25]. The rate of the hardness change with isostatic pressure (dH/dp) decreases with higher $[\text{Na}_2\text{O}]$ in these glasses (Fig. 4), which is assumed to be related with different initial boron speciation. This suggests that it is easier to densify the glasses when there is a high initial concentration of B^{III} , i.e., more B^{III} units are available for conversion to B^{IV} units and this densifies the structure and hence increases the hardness.

Crack resistance (CR) of glasses is maximized when inelastic deformation is governed by densification rather than shear flow [47]. When network modifiers are added to SiO_2 glass and form NBOs, easy slip paths are provided and shear flow along these slip paths results in

shear fault lines (micro-cracks) [48]. These micro-cracks can act as initiation sites for larger crack systems and thus reduce the crack resistance. Hence, densification as a deformation mechanism is favorable for improving crack resistance, since it does not produce the subsurface shear cracking damage associated with shear flow and reduces residual stress around the indentation [47]. In this study, crack resistance is found to decrease with increasing degree of compression (Fig. 6). This is in agreement with the result reported in Ref. [49], i.e., glasses with higher molar volume have higher crack resistance. When the glass network compacts due to compression, there is less open space available into which the glass can deform prior to cracking. This reinforces previous understanding of the thermal history dependence of mechanical properties in glasses [50]. Furthermore, the change in boron speciation due to compression may also play a dominant role. Recently, Kato et al. [44] have demonstrated that three-fold coordinated boron increases the amount of densification and crack resistance, while four-fold

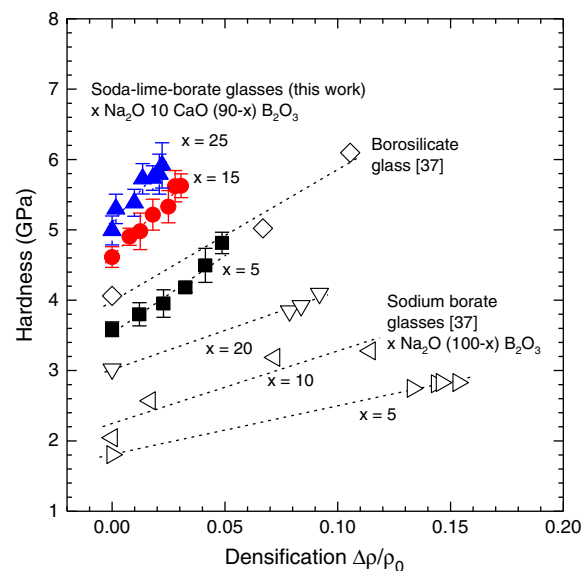


Fig. 8. Hardness as a function of the densification $\Delta\rho/\rho_0$. Data: Vickers diamond 9.81 N (soda-lime-borate glasses, this study); Knoop diamond 49 N (sodium borate glasses and borosilicate glasses [37]). Lines are intended as visual guides.

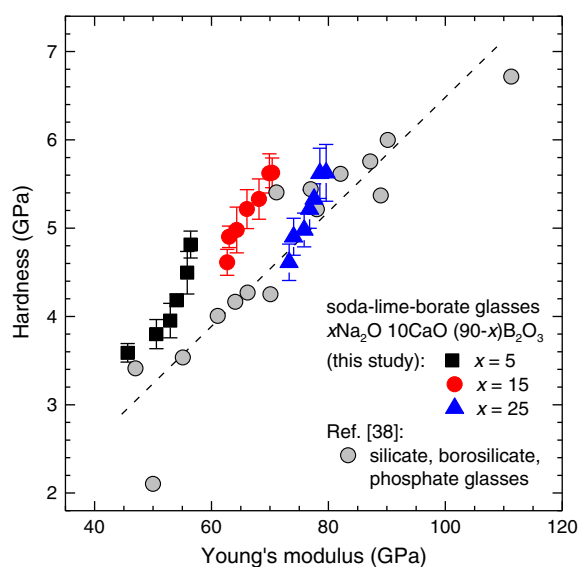


Fig. 9. Correlation between hardness (H) and Young's modulus (E) for the three glasses compressed at different isostatic pressures and silicate, phosphate and borosilicate glasses of Ref. [38] frozen-in at ambient pressure (0.1 MPa). Hardness in Ref. [38] was determined using a Knoop diamond at 0.981 N load in air, while hardness of the soda–lime–borate glasses was studied at 9.81 N load using a Vickers diamond. Straight line is intended as visual guide.

coordinated boron decreases the amount of densification and crack resistance. This is due to more open structure of B^{III} units that (unlike B^{IV}) do not need to be accompanied by modifier cations for charge compensation. The planar triangular structure of B^{III} also makes the network less rigid. Both open network and planar structure should cause an easier densification and thus higher crack resistance.

The calculated brittleness index B can be used as a measure of the interplay between plastic deformation and fracture, since indentation is governed by toughness for $P > CR$ and by hardness for $P < CR$. Independent of the use of any theoretical models for determining toughness and brittleness from indentation experiments, we found that brittleness (c/a ratio as brittleness indicator, see e.g. [49]) increases with compaction as the c/a ratio increases with increasing p (Fig. 7). However, using the empirical (Eq. (6)) for indentation fracture toughness K_{IFT} in the absence of standardized tests such as single edge V-notched beam (SEVNB) and chevron notch beam (CNB) and the lack of crack opening displacement (COD) data [51,52], crack initiation phenomena in compressed soda–lime–borate glasses were linked to brittleness (Eq. (7)) following the method of Lawn and Marshall [33]. To minimize time-dependent crack formation and subcritical crack growth, K_{IFT} and B were determined shortly (15 s) after indentation in air. However, we note that water induced crack initiation [53,54] cannot be excluded by this technique.

The observed isostatic pressure dependence of B is attributed to the same factors as those presented above for crack resistance. Furthermore, plotting B over the density of the glasses as introduced by Segal and Ito [49,55] in Fig. 10 we found that soda–lime–borate glasses treated at ambient pressure ($p = 0.1$ MPa) follow the trend established for this type of glasses reported in literature, while compaction of the glasses leads to a stronger increase of brittleness with density as observed for normal borate and silicate glasses.

5. Conclusions

The frozen-in structural compression has a large impact on elastic constants and micromechanical properties of the studied soda–lime–borate glasses. The compression results in a compaction of the overall network and an increase in the atomic packing factor. The elastic moduli increase linearly with the degree of compression and density of the compressed glasses. The Vickers hardness also increases with increasing

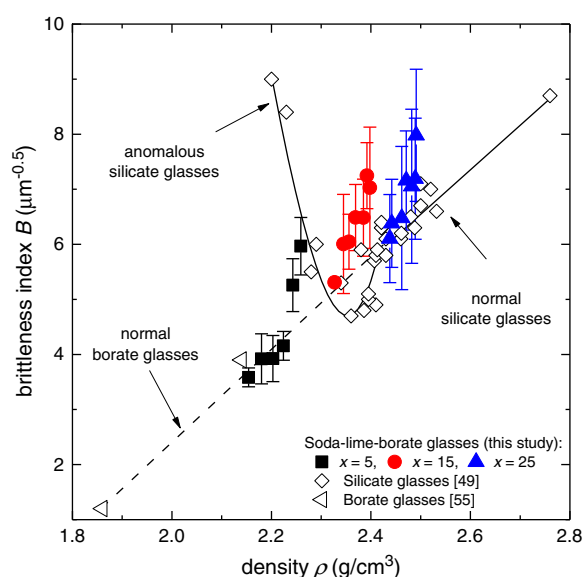


Fig. 10. Brittleness index (B) as a function of density (ρ). B was determined at a load of 9.81 N in air (15 s sit-in time) and calculated using Eq. (7). Data and lines of normal and anomalous silicate and borate glasses at loads of 49 and 98 N (flowing N_2 gas) were redrawn from Refs. [49,55].

degree of compression, particularly for the glass with low sodium content. The resistance of the glass surfaces to crack initiation and propagation decreases considerably with the frozen-in compression. This could be attributed to the fact that the compressed glasses have less open space available for deformation prior to cracking.

Acknowledgments

We thank Stephan L. Logunov and James A. Griffin of Corning Incorporated for performing the Brillouin scattering experiments. S.S., J.D., U.B., and H.B. gratefully acknowledge the support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) by the priority program SPP 1594.

References

- [1] G.H. Wolf, P.F. McMillan, in: J.F. Stebbins, P.F. McMillan, D.B. Dingwell (Eds.), *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, Mineralogical Society of America, Washington DC, 1995, pp. 505–562.
- [2] P.F. McMillan, M.C. Wilding, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 722.
- [3] Y.H. Yun, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 363.
- [4] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 1.
- [5] J.C. Mauro, P.K. Gupta, R.J. Loucks, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 234503.
- [6] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, S. Sen, Y.Z. Yue, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5358.
- [7] J.F. Stebbins, S.E. Ellsworth, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2247.
- [8] S. Sen, Z. Xu, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 29.
- [9] T.J. Kiczinski, L.S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3571.
- [10] J. Diefenbacher, P.F. McMillan, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 7973.
- [11] J.S. Wu, J. Deubener, J.F. Stebbins, L. Grygarova, H. Behrens, L. Wondraczek, Y.Z. Yue, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 104504.
- [12] L.-S. Du, J.R. Allwardt, B.C. Schmidt, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 196.
- [13] L. Wondraczek, S. Sen, H. Behrens, R.E. Youngman, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 014202.
- [14] L. Wondraczek, H. Behrens, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 154503.
- [15] L. Wondraczek, S. Krolikowski, H. Behrens, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1859.
- [16] S. Reibstein, L. Wondraczek, D. de Ligny, S. Krolikowski, S. Sirotkin, J.-P. Simon, V. Martinez, B. Champagnon, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 204502.
- [17] A. Vegiri, E.I. Kamitsos, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 054114.
- [18] S.K. Lee, P.J. Eng, H.-K. Mao, J.F. Shu, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 214203.
- [19] S.K. Lee, P.J. Eng, H.-K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M.Y. Hu, J.F. Shu, *Nat. Mater.* 4 (2005) 851.
- [20] G.E. Jellison, L.W. Panek, P.J. Bray, G.B. Rouse, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 802.
- [21] M. Micoulaut, R. Kerner, D.M. dos Santos-Loff, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 8035.
- [22] R.E. Youngman, S.T. Haubrich, J.W. Zwanziger, M.T. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 269 (1995) 1416.
- [23] R.E. Youngman, J.W. Zwanziger, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 293.
- [24] A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 2nd ed. Society of Glass Technology, Sheffield, 2006.

- [25] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, Y.Z. Yue, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 115503.
- [26] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y.Z. Yue, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 12930.
- [27] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32 (1976) 751.
- [28] U. Bauer, H. Behrens, J. Deubener, J. C. Mauro, M. Potuzak, M. M. Smedskjaer, S. Striepe, R. E. Youngman, Y.Z. Yue, unpublished.
- [29] J. Sehgal, Y. Nakao, H. Takahashi, S. Ito, J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 167.
- [30] M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, Proc. X Int. Congr. Glass, 11, 1974, p. 39.
- [31] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 13.
- [32] G.D. Quinn, R.C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 673.
- [33] B.R. Lawn, D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 347.
- [34] Z. Zhang, N. Soga, Phys. Chem. Glasses 32 (1991) 142.
- [35] G. Carini Jr., E. Gilioli, G. Tripodo, C. Vasi, Phys. Rev. B 84 (2011) 024207.
- [36] N. Soga, K. Hirao, M. Yoshimoto, H. Yamamoto, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4451.
- [37] K. Hirao, Z. Zhang, H. Morita, N. Soga, J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 40 (1991) 400.
- [38] P. Vullo, M.J. Davis, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 180.
- [39] K.W. Peter, J. Non-Cryst. Solids 5 (1970) 103.
- [40] A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, J. Non-Cryst. Solids 31 (1979) 415.
- [41] S. Yoshida, J.-C. Sanglebouef, T. Rouxel, J. Mater. Res. 20 (2005) 3404.
- [42] T. Rouxel, H. Ji, J.P. Guin, F. Augereau, B. Rufflé, J. Appl. Phys. 107 (2010) 094903.
- [43] S. Yoshida, Y. Hayashi, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 50 (2009) 63.
- [44] Y. Kato, H. Yamazaki, Y. Kubo, S. Yoshida, J. Matsuoka, T. Akai, J. Ceram. Soc. Jpn. 118 (2010) 792.
- [45] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, S. Sen, J. Deubener, Y.Z. Yue, J. Chem. Phys. 133 (2010) 154509.
- [46] J.C. Mauro, Am. Ceram. Soc. Bull. 90 (2011) 31.
- [47] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1768.
- [48] F.M. Ernsberger, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 545.
- [49] J. Sehgal, S. Ito, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 2485.
- [50] S. Striepe, M. Potuzak, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 362 (2013) 40.
- [51] Z. Burghard, A. Zimmermann, J. Rödel, F. Aldinger, B.R. Lawn, Acta Mater. 52 (2004) 293.
- [52] J. Deubener, M. Höland, W. Höland, N. Janakiramana, V.M. Rheinberger, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 4 (2011) 1291.
- [53] M. Tomozawa, Annu. Rev. Mater. Sci. 26 (1996) 43.
- [54] T.M. Gross, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 5567.
- [55] J. Sehgal, S. Ito, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 126.



Environmental effects on fatigue of alkaline earth aluminosilicate glass with varying fictive temperature

Simon Striepe^a, Joachim Deubener^{a,*}, Morten M. Smedskjaer^b, Marcel Potuzak^c

^a Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

^b Section of Chemistry, Aalborg University, DK-9000 Aalborg, Denmark

^c Science and Technology Division, Corning Incorporated, Corning, NY 14831, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 June 2013

Received in revised form 1 August 2013

Available online xxxx

Keywords:

Aluminosilicate glasses;

Fictive temperature;

Crack initiation;

Slow crack growth;

Environmental fatigue

ABSTRACT

The influence of relative humidity on microhardness, stress intensity, crack resistance, and sub-critical crack growth of an alkaline earth aluminosilicate glass has been studied by Vickers indentation. Quenched and annealed glasses with a wide range of fictive temperatures ($\Delta T_f \approx 130$ K) are compared in order to determine the influence of the thermal history on these properties. Vickers hardness is found to be essentially unaffected by the environmental conditions, while the stress intensity factor (fracture toughness) and the crack resistance decrease significantly with increasing humidity. The glasses with lower fictive temperature exhibit a larger change in the micromechanical properties when comparing wet and dry conditions. Finally, it is found that sub-critical crack growth is larger in the low fictive temperature glasses, indicating a diminished resistance against fatigue and stress corrosion.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The glass surface is the most important part of the glass material for a large range of technological applications, e.g., when glass is used as cover material for personal electronic devices, as substrate for solar cells or as a backplane for thin-film-transistor liquid-crystal displays (TFT LCD). However, a complete understanding of the structure of glass surfaces is still lacking. This is due to the complexity of atom rearrangements at the surface, diffusion of mobile ions to and from the surface, and the consequent roughening and nanostructure formation [1]. Most importantly, the presence of flaws at the glass surface limits the glass mechanical properties. Intrinsically glass constitutes the strongest man-made material that can be produced on a large scale [2]. However, the glass surface is vulnerable against chemical reactions with the environment (particularly H₂O) and mechanical damages (scratches, indents, cracks, etc.), which limits the practical glass strength to typically ≈ 50 MPa. Hence, it is important to understand and control the parameters that degrade glass strength [3]. In this work, we provide new insights into the influence of atmospheric humidity on the indentation-derived micromechanical properties of a poly-silicone (p-Si) substrate glass with varying thermal history (as quantified by the fictive temperature, T_f).

Orowan [4] suggested that the static fatigue of glasses in humid atmosphere can be related to the water diffusion and adsorption at the crack tip, which results in a decrease of the fracture surface energy.

The influence of atmospheric humidity on the cracking behavior of soda–lime–silicate glasses was studied for the first time in 1967 by Wiederhorn [5], who attributed the fatigue phenomenon to sub-critical crack growth (SCCG). SCCG is enhanced by stress corrosion, where the silicon–oxygen–bond is assumed to undergo a hydrolysis reaction. The reaction product is responsible for the mechanical strength degradation, leading to a more pronounced SCCG. In the following decades, significant attention was paid to the cracking behavior of glasses under various environments with different molecular structure (lone pair orbital) [6,7] and pH-value [8].

Hirao and Tomozawa [7] found that water enters into the glass during the mechanical testing (indentation), which causes softening of the glass, while other liquids do not. This entry of water into the glass was confirmed by hydrogen concentration depth profiles on the fracture surface of a silica glass by Tomozawa et al. [9], since a higher hydrogen concentration was found in glass surfaces fractured in water in comparison with oil. The water diffusion into the glass was also found to depend on the fictive temperature [10]. Thus, the greater tendency to mechanical fatigue in low-fictive temperature glasses may be explained by the enhanced water entry, which promotes the fatigue behavior [11].

In the case of silica fibers, calculated fatigue parameters show that a simple exponential function describes best the crack growth for varying humidity and that the strength and fatigue of coated and as-prepared fibers exhibit similar humidity dependences [12]. The impact of water partial pressure on the cracking behavior of silicate glasses was found to depend primarily on the susceptibility of the glass towards water adsorption at the surface and water permeation into the glass volume [13]. An important feature of glasses in this aspect is their interaction

* Corresponding author. Tel.: +49 5323 72 2463; fax: +49 5323 72 3710.

E-mail address: joachim.deubener@tu-clausthal.de (J. Deubener).

with water from the atmosphere. Consequently, in hygroscopic glasses, such as phosphates, a high water uptake rate leads to promotion of crack growth [14], while a reduction in the ion mobility of mixed alkali/alkaline earth oxide glasses decreases the water absorption and subsequently decelerates SCCG [15].

Vickers indentation is a commonly applied method for determining micromechanical properties of glasses (see e.g. reviews in refs. [16] and [17]). During indentation, three deformation processes take place: (1) elastic deformation of the surface, which is completely recovered upon unloading; (2) plastic flow (volume-conservative) due to the involved shear stresses; and (3) structural densification (non-volume conservative) in a hemispherical region under the indent. From Vickers indentation tests carried out at different loads, the crack resistance (CR) is determined as a measure of the critical load, which material can withstand prior to cracking [18,19]. CR has been found to correlate negatively with the atomic packing fraction (APF), since the amount of densification is lower in glasses with less open space [19]. Consequently, the indentation deformation of glasses with low APF (i.e., low Poisson's ratio) such as silica is governed by densification, whereas glasses with high APF (i.e., high Poisson's ratio) exhibit deformation governed by shear plasticity [20–22]. CR is therefore sensitive to the glass structure, which in turn is influenced by the local bonding [23], thermal history [24], and pressure history [25]. Besides compositional and structural effects on crack initiation behavior, Lawn et al. [26] have shown that radial cracks initiate more easily with increasing water content of the surrounding atmosphere. This could be due to the increased stress corrosion at the incipient crack tip (flaws on the glass surface) as the water content increases, which leads to a lower critical stress for crack initiation and subsequently a reduction in CR .

The influence of fictive temperature T_f on hardness and brittleness has been reported by, for example, Smedskjaer et al. [27] and Striepe et al. [24]. Both parameters exhibit a more pronounced decrease with increasing T_f in highly connected networks. In addition, the indentation fracture toughness K_I and the crack initiation decrease with T_f due to the higher amount of densification of the more open structure [24,28,29]. In agreement with these results, studies on abraded surfaces of both soda–lime–silicate glasses [30] and silica glasses with relatively high fictive temperature show higher strength and greater fatigue resistance than the same glasses with relatively low fictive temperature [11].

Most of the prior studies regarding the influence of humidity on micromechanical properties have focused on silica glass fibers and soda–lime–silicate glasses with only two different states: low and high-fictive temperature. In this work, we investigate the influence of the atmospheric water content on the crack initiation probability of a commercial alkaline earth aluminosilicate glass, which was systematically annealed at different durations to prepare samples with a wide range of fictive temperatures (ΔT_f is in a range of 130 K). Furthermore, we show how this systematic change in T_f affects the SCCG and fatigue resistance. These glasses have previously been extensively studied with respect to the visco-elastic and other thermo physical properties [24,31–33]. To the best of our knowledge, a systematic study on the development of CR and K_I from dry to wet atmospheres for glasses with different fictive temperatures has not been conducted yet.

2. Experimental procedures

2.1. Glasses

The glass system under investigation is a commercial alkaline earth aluminosilicate composition with glass transition temperature $T_g = 1055$ K [31] used for p-Si liquid crystal display substrates [34]. Glass sheets with dimensions of approximately $25 \times 25 \times 0.7$ mm³ were annealed for various times t_a between 0 and 18300 min at $T_a = 973$ K ($\approx 0.92 T_g$) in order to obtain a wide range of fictive temperatures, as described in details elsewhere [24].

2.2. Indentation experiments

A first series of Vickers indentation tests was performed under humid conditions ($RH = 40\%$, $T = 298$ K). The indents were made with a dwell time of 15 s at loads in the range between 1.96 and 19.6 N (HMV2000, Shimadzu, Kyoto, Japan) and in the range of 0.2 to 1.5 N (UNAT-M, Asmec, Radeberg, Germany), respectively. In a second series, indents at the same loads were conducted in deionized water ($T = 298$ K), which is hereafter referred to as $RH = 100\%$. For observing the slow crack growth one indent per glass specimen was performed in a third series ($RH = 30\%$, $T = 298$ K) at a load of 9.81 N. The relative humidity was chosen to 30% to minimize effects of crack tip condensation on SCCG [5,15,35].

For series 1 and 2, the number of initiated radial corner cracks was counted (10 indents per load) after a sit-in time of 24 h allowing subcritical crack growth and dissipating residual stresses. Wada et al. [18] showed that the number of radial cracks increases with increasing indentation load in a sigmoidal-like course. Per indent four radial cracks can be initiated in maximum, corresponding to 100% crack initiation probability. Wada et al. [18] defined the crack resistance (CR) as the load required producing in average two out of four radial cracks, which is equal to a crack initiation probability of 50%.

To determine the different geometrical parameters of the plastic deformation zone and the crack system, the indent diagonal length and length of radial corner cracks were measured. Therefore, five additional imprints under conditions of series 1 and 2 were performed at a load of 9.81 N. To prohibit any SCCG or stress corrosion phenomena, 3D-laser scanning microscopy measurements were performed immediately following unloading (≈ 20 s). From these imprints, Vickers hardness was calculated as

$$H_V = \frac{P}{2.157 \times 10^{-3} a^2} \quad (1)$$

where H_V is Vickers hardness (GPa), P is the applied load (N), and a is the half diagonal of the indent (μm).

From the obtained data of Vickers hardness H_V , Young's modulus E (from ref. [24]), crack length c , the half diagonal of the indent size a , and a geometrical factor ϕ (≈ 3), the stress intensity factor at the crack tip K_I was calculated using the approach of Niihara et al. [36]. We note that the applied load of 9.81 N led to crack-to-indent size ratios $c/a \geq 2.5$, which were sufficient to generate a semi-elliptical median-radial crack system (half-penny) (Fig. 1). This crack system is necessary to satisfy the conditions of the following equation for calculating K_I , when c is measured immediately following indentation [36,37],

$$K_I = 0.129 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{H_V \sqrt{a}}{\phi} \right) \left(\frac{H_V}{E\phi} \right)^{-2/5} \quad (2)$$

Quinn and Bradt [38] have clearly demonstrated that in R -curve-dependent polycrystalline ceramics, the fracture toughness determined using the parameters obtained from Vickers indentation (K_I) does not correspond to the fracture toughness obtained using standardized tests. K_I corresponds to a single point on the R -curve, which is different from that of the standard tests (K_{IC}) and K_I values should therefore only be used for internal comparison. For homogeneous glasses, however, extrinsic and intrinsic microstructural toughenings behind and ahead of the crack tip are absent [39]. Thus, Vullo and Davis [40] have shown that the results obtained for glasses using the indentation method are strongly correlated with fracture toughness values measured using standard techniques. We note, that the indentation size effect (ISE) can result in an apparent higher measured toughness and lead to an erroneous rising R -curve. Here, we have performed the study with a constant high indentation loading force, assuming that K_I was not affected by ISE as shown in ref. [25] for borate glasses. Further we

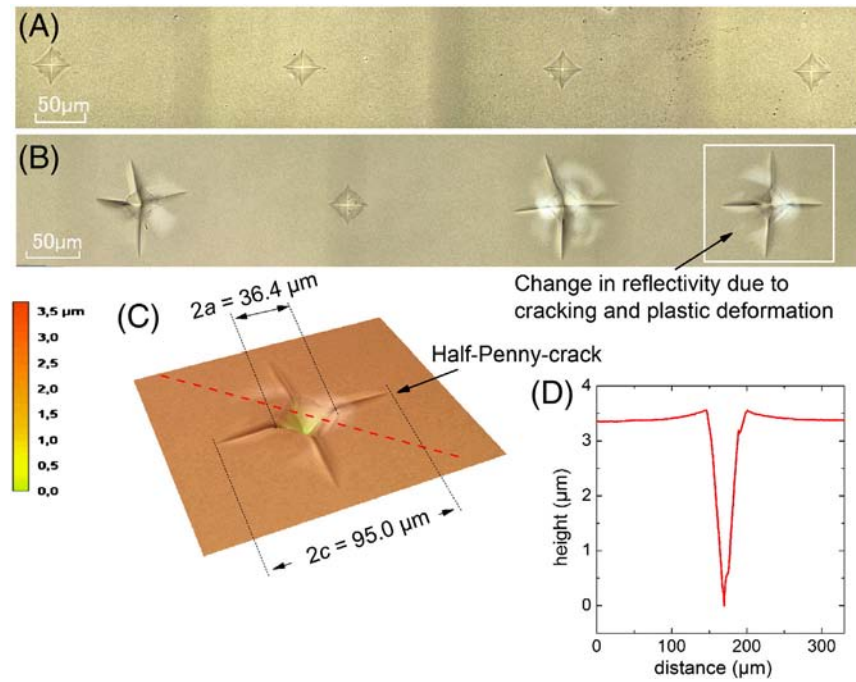


Fig. 1. 3D-laser scanning microscope image of the high fictive temperature glass ($t_a = 0$ min) indented under a load of 4.91 N in dry N_2 -gas ($RH = 0\%$, image A) and under a water drop ($RH = 100\%$, image B) initiating 0 and 12 cracks, respectively. The change in reflectivity around cracked indents is referred to plastic deformation and median cracking. The ratio of c/a of each crack is > 2.5 and therefore cracks were identified as Half-Penny-cracks (images B and C). Details of the right indent of image B are provided in image C. Depth profile (red dashed line) shows characteristic pile-up due to plastic deformation (image D).

note that the use of the bulk elastic modulus in Eq. (2) leads to an imprecise value of K_I since surface elasticity may vary from bulk values.

The growth velocity of the cracks resulting from indents of series 3 was determined in order to obtain the fictive temperature dependence of SCCG. Therefore, the crack length c for all four radial cracks was monitored at selected times (up to 60 minutes) after indentation at 30% RH. Since total crack length at all observation at RH/ t conditions exhibits strong nonlinear dependency we propose an empirical equation,

$$c(t) = c_\infty + (c_{\text{ini}} - c_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3)$$

which is independent from the stress intensity at the crack tip and where $c(t)$ is the total crack length at the observation time t , c_∞ is the total crack length in infinity, c_{ini} is total crack length at our initial observation time t , and τ is a relaxation time.

Additionally, for all glasses, the crack growth velocity is highest at short times and decreases as the stress intensity decreases. To approximate the crack growth velocity V , the first time t derivative of c was determined using

$$c = Bt^n \quad (4)$$

and

$$\frac{dc}{dt} = V = nBt^{n-1}, \quad (5)$$

where n is the growth exponent and B is a constant. For each measured crack length as a function of time, a stress intensity factor K_I was calculated using Eq. (2). Plotting V as function of the calculated stress intensity factor and fitted according to the Paris' law [41],

$$V = AK_I^N, \quad (6)$$

gives the constant A and the fatigue parameter N . The latter parameter describes the glasses' resistance to fatigue or the corrosive power of the surrounding atmosphere.

3. Results

In order to determine the influence of the presence of water on Vickers hardness H_V and stress intensity K_I , these properties were measured under controlled humidity conditions, series 1 and 2 of the present study were conducted under 40% and 100% RH and compared with measurements in dry nitrogen atmosphere ($RH = 0\%$), which were conducted in a previous study (see ref. [24]). Fig. 1 shows an example of indents in a high fictive temperature glass at $P = 4.91$ N under dry N_2 -gas and under a water drop initiating a different number of radial cracks. Micromechanical data are compiled as $H_V/H_{V\text{-dry}}$ and $K_I/K_{I\text{-dry}}$ in Table 1. Hardness remains almost unaffected by humidity indicating an independence from any corrosion effects on the glass volume (loading under 9.81 N resulted in an indentation depth of ca.

Table 1

Vickers hardness H_V ($P = 9.81$ N) and stress intensity factor K_I at the crack tip normalized to the values measured previously under dry nitrogen atmosphere ($H_{V\text{-dry}}$ and $K_{I\text{-dry}}$ data from ref. [24]). Glasses have been annealed at 973 K for different durations (t_a) and indented under ambient condition ($RH = 40\%$, series 1) and in liquid water ($RH = 100\%$, series 2), respectively. Numbers in parentheses indicate uncertainty of the last digit.

t_a (min)	RH = 40% (air)		RH = 100% (water)		RH = 0% (N_2 gas) Ref. [24]		
	$H_V/H_{V\text{dry}}$	$K_I/K_{I\text{dry}}$	$H_V/H_{V\text{dry}}$	$K_I/K_{I\text{dry}}$	H_V (GPa)	E (GPa)	K_I (MPa $m^{-0.5}$)
30	0.99 (4)	0.97 (6)	1.01 (4)	0.84 (3)	6.0 (1)	84.5 (2)	1.54 (9)
45	0.98 (4)	0.95 (5)	0.98 (4)	0.85 (4)	5.9 (1)	84.7 (2)	1.48 (8)
60	0.99 (6)	0.97 (3)	0.99 (5)	0.84 (3)	6.0 (2)	84.7 (2)	1.47 (4)
480	0.98 (5)	0.92 (7)	0.96 (4)	0.8 (7)	6.1 (2)	85.2 (1)	1.48 (5)
18300	0.97 (4)	0.86 (6)	0.96 (3)	0.76 (4)	6.3 (1)	86.3 (1)	1.36 (3)

5 μm) under the tested environmental conditions. On the other hand, the K_I which is more near surface controlled parameter was found to decrease with increasing RH , as illustrated by Fig. 2. Furthermore, as a consequence of the decreasing fictive temperature, the value of $K_I/K_{I\text{-dry}}$ decreases with increasing annealing time. For example, the stress intensity at the crack tip decreases from dry ($RH = 0\%$) to wet ($RH = 100\%$) conditions with about 16% in the case of the sample annealed for 30 minutes (high $T_f = 1106$ K), while the glass annealed for 18300 minutes exhibits a larger change of 24% (low $T_f = 992$ K).

Moreover, the crack initiation probability was strongly affected by the humidity of the atmosphere (see Figs. 1 and 3). Increasing humidity promotes crack initiation and thus cracks occur at lower loads. Therefore, the crack resistance CR is shifted to lower values for specimens exposed to a more humid atmosphere. A decrease in CR of around 2.7 N (from 7.5 to 4.8 N) is observed when the relative humidity increases from 0 to 100% for the quenched high fictive temperature glass ($t_a = 0$ min), while the long-time annealed/low fictive temperature glass ($t_a = 18300$ min) only exhibits a decrease of about 1.6 N (Fig. 4). The relative changes in CR with respect to dry nitrogen atmosphere have been calculated and stated in Table 2. Similar to the stress intensity factor, the relative change in CR is largest for the samples with lowest fictive temperature (long annealing time), as shown in Fig. 4. For example, the quenched glass exhibits a relative change in CR of 31% when the humidity changes from dry to ambient conditions, whereas the long-time annealed sample exhibits a change of $\approx 50\%$.

The results presented in Fig. 4 generally reveal that even relatively small concentrations of water in the atmosphere can lead to dramatic changes in the cracking behavior of the glasses. The change in crack resistance from 0% to 40% relative humidity is much larger than that observed when the humidity increases from 40% to 100%. For example, the quenched glass exhibits a decrease of $\approx 31\%$ in CR from dry atmosphere to ambient condition. An additional increase in the relative humidity from 40% to 100% only results in an additional change of CR of about 8%. Similar conclusions can be drawn for each of the analyzed glass specimens with different thermal history. Based on our observations we speculate that the initial increase of first 10% in RH would be as effective as the remaining 90% increase on the CR and other parameters influenced by surface and near surface vs. atmosphere interactions. In order to confirm this idea further detailed study needs to be conducted.

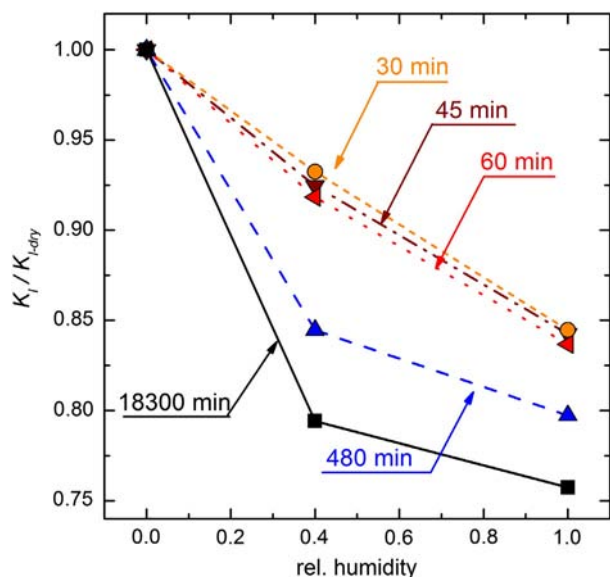


Fig. 2. Normalized stress intensity factor at the crack tip ($K_I/K_{I\text{-dry}}$) as a function of the relative humidity at 298 K for different annealing times (30, 45, 60, 480, and 18300 min). Lines are intended as visual guides.

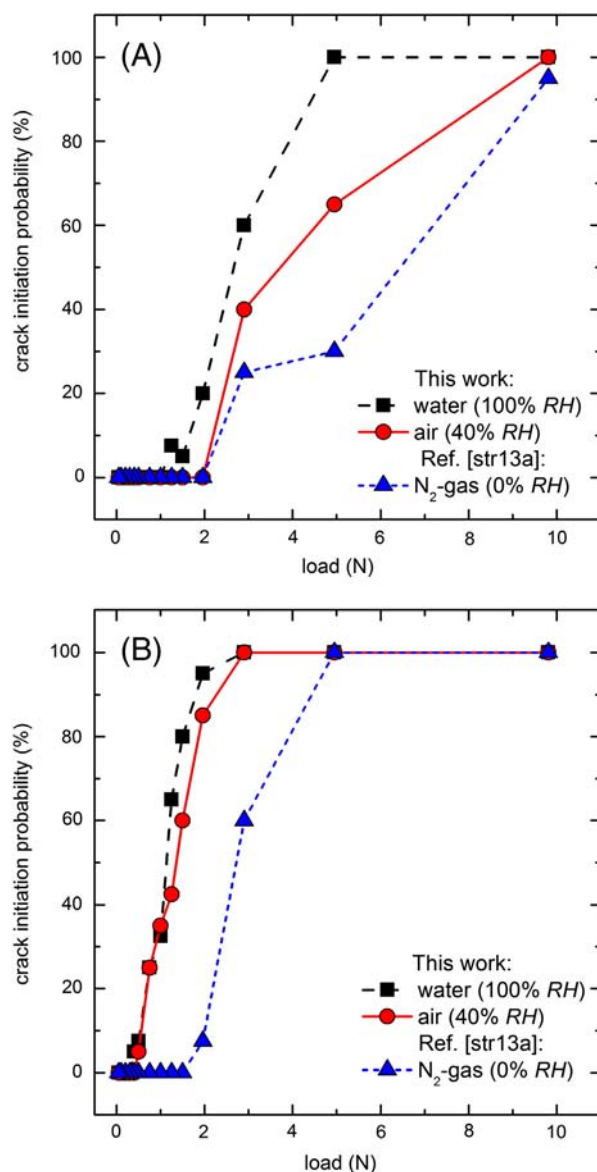


Fig. 3. Crack initiation probability as a function of the applied indentation load under different humidity conditions at 298 K for glasses annealed for 30 min (A) and 18300 min (B) at 973 K prior to indentation. Lines are intended as visual guides.

To evaluate the influence of fictive temperature on the stress corrosion of the alkaline earth aluminosilicate glasses, crack growth is observed during the first 60 min following indentation in $RH = 30\%$ (series 3). Fig. 5 shows the crack length c as a function of the observation time t of glasses with different annealing (0, 45, 60 and 18300 min). The quenched glass exhibits an increase in c of about 2.7 μm (from 78.6 to 81.3 μm) during the 60 min observation time, while in the same period of time, an increase of about 6.5 μm (from 87.2 to 93.7 μm) is observed in the long-time annealed glass. Fitting parameters for proposed empirical equation (Eq. (3)) of total crack length c as a function of the observation time t measured at room temperature of 30% RH are reported in Table 3. Plotting data of Fig. 5a on double logarithmic scales (Fig. 5b) and fitting to Eq. (4) gives the constant B and the growth exponent n for each glass (compiled in Table 4). Both, the parameter τ and the growth exponent n were found to increase with increasing annealing time, indicating a more pronounced SCCG in low fictive temperature glasses (Fig. 6).

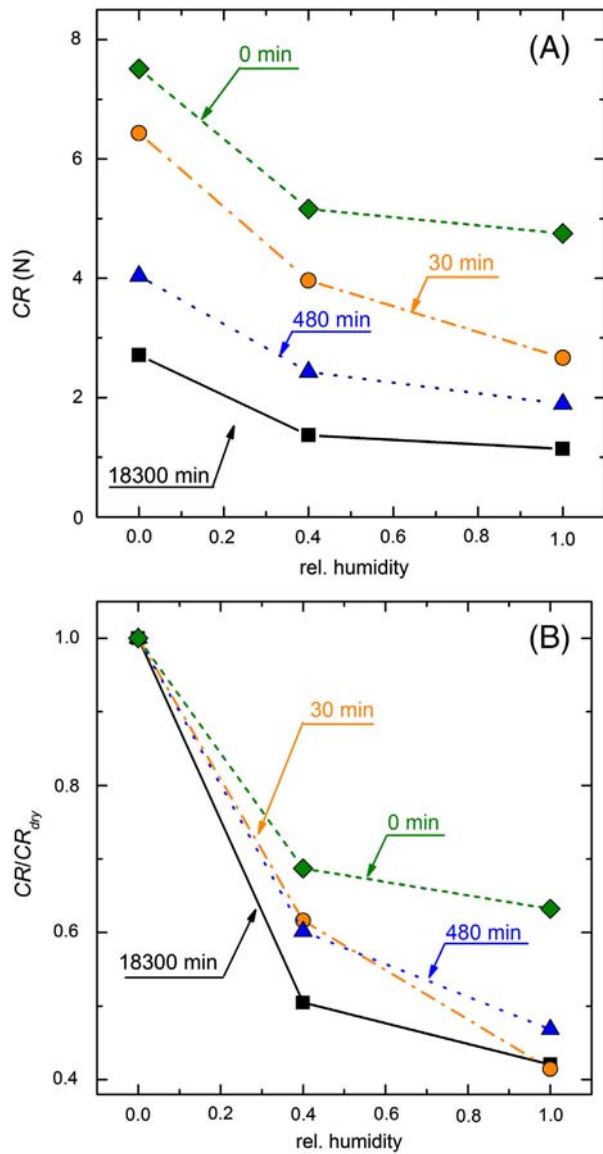


Fig. 4. Crack resistance CR (A) and CR/CR_{dry} (B) as a function of the relative humidity (at 298 K) for glasses annealed at 973 K for different durations prior to indentation. Lines are intended as visual guides.

4. Discussion

The influence of fictive temperature on the SCCG has previously been studied by Koike and Tomozawa [42] in silica and soda–lime–silicate (SLS) glasses under dry and wet conditions. By monitoring

Table 2

Crack resistance CR and values normalized to those measured previously under dry nitrogen atmosphere (CR_{dry} data from Ref. [24]). Glasses have been annealed at 973 K for different durations (t_a) and indented under ambient condition ($RH = 40\%$, series 1) and in liquid water ($RH = 100\%$, series 2), respectively. Numbers in parentheses indicate uncertainty of the last digit.

t_a (min)	$RH = 40\%$ (air)		$RH = 100\%$ (water)		$RH = 0\%$ (N_2 gas) [24]
	CR (N)	CR/CR_{dry}	CR (N)	CR/CR_{dry}	CR (N)
0	5.2 (2)	0.72 (4)	4.8 (2)	0.67 (5)	7.5 (2)
30	3.8 (2)	0.59 (4)	2.7 (2)	0.42 (4)	6.4 (2)
480	2.4 (2)	0.60 (8)	1.9 (2)	0.48 (7)	4.0 (2)
18300	1.4 (2)	0.50 (9)	1.1 (2)	0.39 (8)	2.8 (1)

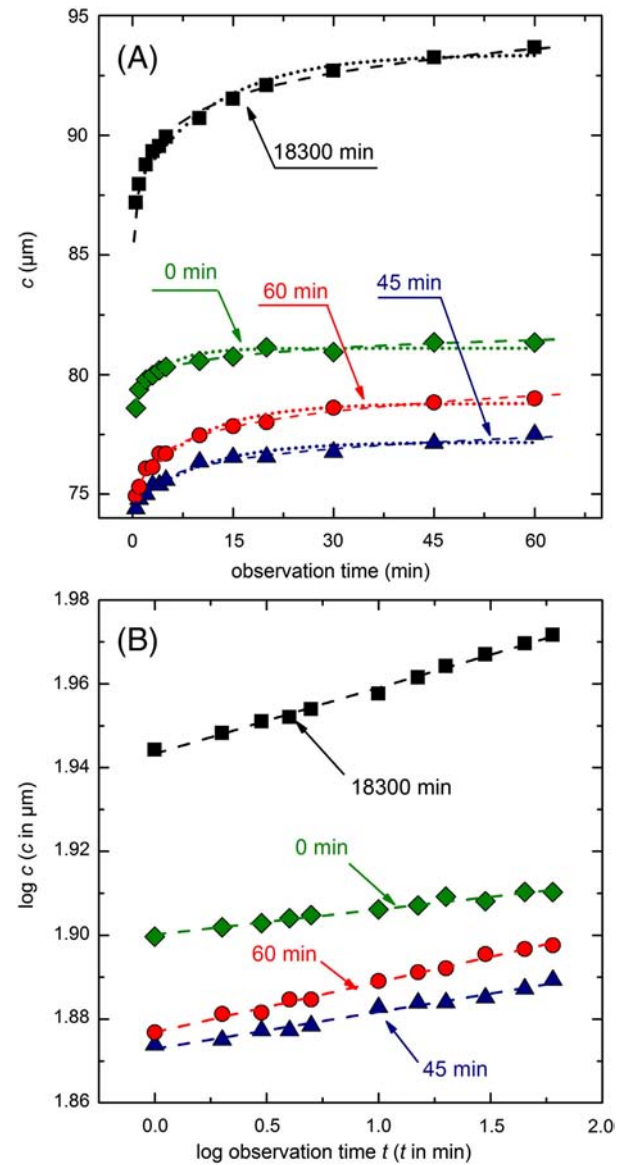


Fig. 5. Total crack length c as a function of the observation time t plotted on linear (A) and on double logarithmic (B) scales following Vickers indentation ($P = 9.81$ N) at ambient condition (series 3) for the specimens annealed for 0, 45, 60 and 18300 min. Dotted and dashes lines are best fits according to Eqs. (3) and (4), respectively.

crack growth of single cracks in double-cleavage-drilled-compression (DCDC) geometry, a slower SCCG rate was observed for SLS glasses with high fictive temperature, which was inversely correlated to the trend observed for silica glass. To compare these literature results with the slow crack growth data of the present study, two adjustments are carried out. First, the stress intensity factor K_I is calculated at different times taking into account small differences in the actual crack length $c(t)$ of the four radial cracks per indent. Second, to emphasize the humidity related origin of the SCCG, the stress intensity factor is normalized to the initial stress intensity factor K_{I0} determined directly after the indentation (≈ 20 s) of each glass. Fig. 7 shows the modified fatigue plot (V vs. K_I/K_{I0}) of the glasses of series 3 for different annealing times. Annealing results in a slower crack growth rate and consequently a decrease in the fatigue resistance N , which is herein labeled as N_{30} to indicate the humidity conditions of series 3 (30% RH at 298 K). Thus, the aluminosilicate glasses of this study follow the trend of the SLS glasses reported in ref. [42].

Table 3

Fitting parameters of Eq. (3) of the total crack length c as a function of the observation time t for glasses of series 3 (for each specimen 2–4 cracks were observed).

t_a (min)	c_{ini} (μm)	c_{∞} (μm)	τ (min)	R^2
0	78.8	81.1	4.6	0.94
	78.9	81.1	5.9	0.91
	78.0	79.8	5.8	0.94
	76.1	78.1	4.5	0.84
30	62.4	63.8	4.3	0.95
	76.0	79.1	6.8	0.93
	77.0	80.3	7.4	0.95
	74.5	77.2	10.2	0.96
45	74.7	77.2	8.4	0.97
	74.8	78.0	11.9	0.99
	75.2	78.8	10.0	0.97
	72.1	75.4	8.3	0.95
60	73.0	76.3	7.2	0.94
	69.5	73.6	10.2	0.96
	79.1	83.0	9.8	0.95
	76.9	80.4	7.2	0.96
480	79.1	83.0	9.8	0.96
	75.3	79.6	13.6	0.98
	70.1	76.7	11.6	0.99
	75.7	79.7	10.4	0.96
4050	78.0	81.2	11.0	0.98
	72.9	76.9	10.8	0.95
	79.8	83.9	15.5	0.97
	79.8	85.5	13.5	0.98
18300	83.0	87.0	9.4	0.98

In general, the error in measuring the crack length is 1 μm due to the poor contrast at the crack tip, leading to an accuracy of approximately 2%. Since each of the four cracks has a different length, we take the average crack length value at each observation time to calculate K_I for the indents of series 3, giving a deviation of maximum 10% in c . Hence, as shown in Fig. 7, the fatigue parameter N_{30} exhibits an error of up to 20% for the long-time annealed specimens. Thus, the Vickers indentation method is sensitive to estimate general trends of the fatigue behavior of glasses with different thermal history.

Besides the most convenient Paris' law, there are several other equations describing the SCCG, with highest differences in the description of the V - K -curve in the slow velocity region. Helfinstine et al. [43] and Michalske et al. [44] prefer an exponential relation in the crack velocity range between 10^{-5} and 10^{-12} and down to 10^{-10} m s^{-1} , respectively. On the other hand, Gupta et al. [45] found the curve to be best represented by a power law over a wide range of crack velocities from 10^{-4} to 10^{-16} m s^{-1} in hand-drawn silica fibers. Because of the agreement over this wide range of velocities, the same equation was used in this work.

Additionally, stretched exponential function was used to describe fatigue resistance $N_{30}(t_a)$ and it was obtained by inserting a fractional power law into the exponential function. The stretched exponential

Table 4

Fitted constant B and growth exponent n from Eq. (4) and fatigue resistance parameter N_{30} at a relative humidity of 30% (series 3) fitted according to Eq. (5). Glasses have been annealed at 973 K for different durations t_a giving a decreasing fictive temperature T_f (see ref. [24]). Indentation tests took place under humid conditions ($RH = 30\%$, series 3). Numbers in parentheses indicate uncertainty of the last digit.

t_a (min)	T_f (K) [24]	$\log B$	n	R^2	N_{30}
0	1125	1.9002 (4)	0.0060 (3)	0.97	1.2 (1)
30	1106	1.8798 (7)	0.0093 (8)	0.94	0.63 (5)
45	1102	1.8729 (5)	0.0088 (4)	0.98	0.73 (8)
60	1099	1.8769 (4)	0.0120 (4)	0.99	0.60 (4)
480	1068	1.8988 (8)	0.0124 (7)	0.97	0.5 (1)
960	1056	1.8763 (7)	0.0139 (6)	0.98	0.4 (1)
4050	1026	1.8803 (3)	0.0123 (3)	0.99	0.56 (7)
18300	992	1.9433 (4)	0.0158 (4)	0.99	0.48 (9)

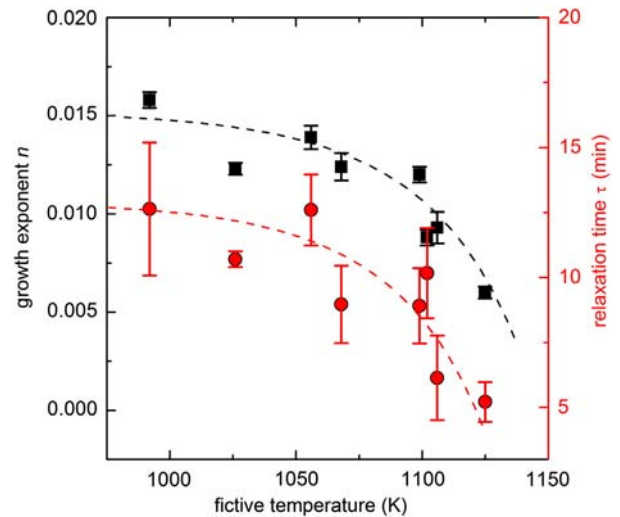


Fig. 6. Growth exponent n (Eq. (4), left ordinate) and relaxation time τ (Eq. (3), right ordinate) as function of the fictive temperature. Dashed lines are intended as guides for the eye.

dependence of SCCG on T_f was demonstrated by an increase in the fatigue resistance N_{30} with increasing T_f (Fig. 8). This relation has been discussed in ref. [42] on the basis of the easier plastic deformation in glasses with higher fictive temperature, opposite to effects caused by structural changes (ring-size distribution) in silica glasses. In general, glasses with high fictive temperature exhibit lower hardness [24,46,47] and therefore tend to show easier plastic deformation than the glasses with lower fictive temperature. An easier plastic deformation corresponds, according to the Irwin-Orowan model [48,49], to a larger plastic dissipation term, which increases the resistance of glass to the fatigue.

Further it was shown that for normal glasses, the density increases with decreasing fictive temperature [50]. A lower hardness was found in the immediate vicinity of previous indents, which was explained by an increasing deformation-induced fictive temperature

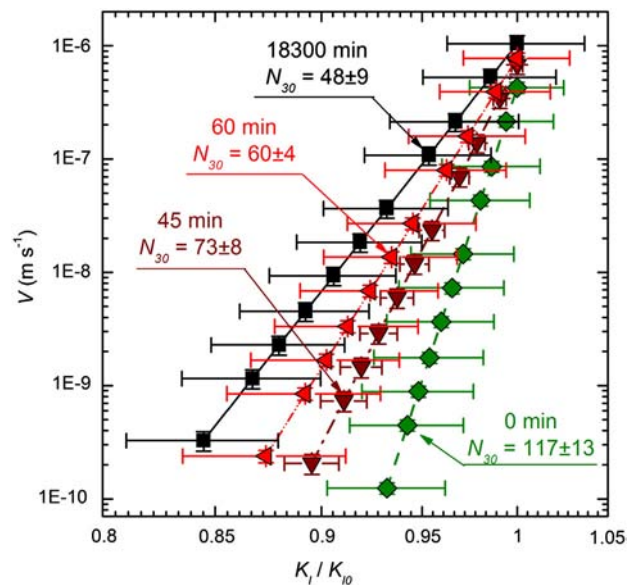


Fig. 7. Crack growth velocity V as function of the normalized average stress intensity at the crack tip K_I/K_{10} after indentation at ambient condition (series 3). Glasses have been annealed at 973 K for different durations (0, 45, 60, and 18300 min). The slope of each curve corresponds to the fatigue parameter N_{30} (Eq. (6)). Error bars result from the standard deviation of K_I for measuring four cracks of each indent.

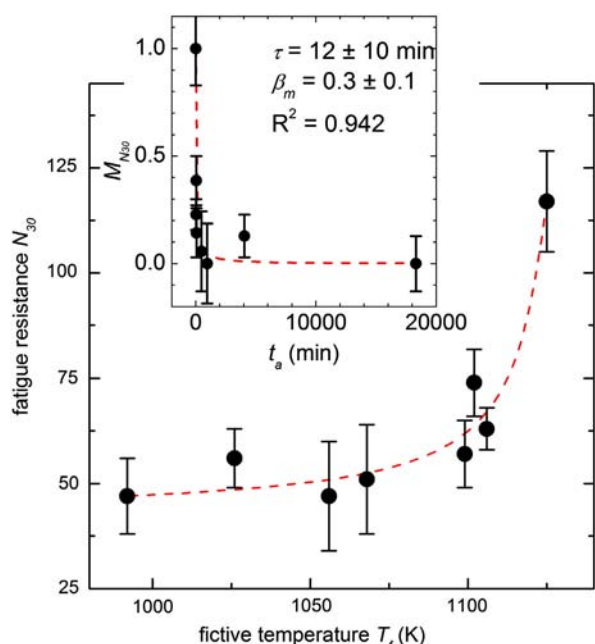


Fig. 8. Resistance against environmental fatigue N_{30} at 298 K (series 1) as function of the fictive temperature of the alkaline earth aluminosilicate glasses. Inset: relaxation function M of N_{30} during isothermal holds at 973 K for different durations t_a . The dashed curves represent Kohlrausch fits to the data. The fitted values of the characteristic relaxation time τ , the fractional stretching exponent β , and the coefficient of determination R^2 are given.

[51]. In general fictive temperature was found to be lower at the surface of annealed glasses due to a faster structural relaxation than in the bulk [52]. These findings were accompanied by the shift of the IR structural band positions, which are directly correlated with the average Si—O—Si bond angle [53–55]. Furthermore, surface relaxation kinetics were found to be enhanced in the presence of water vapor pressure as well as by applied tensile stress [56,57]. Thus, the faster surface structural relaxation dominates mechanical fatigue and varies from the bulk relaxation kinetics by orders of magnitude [56].

In order to approximate the relaxation kinetics of the fatigue resistance and in the absence of surface structural data we correlate changes in N_{30} with annealing time and the bulk fictive temperature as determined in our previous study by differential scanning calorimetry (DSC). Therefore the temporal development of the fatigue resistance $N_{30}(t_a)$ is analyzed in terms of the Kohlrausch relaxation function $M(t_a) = \exp[-(t_a/\tau)^\beta]$, where $M = [N_{30}(t_a) - N_{30}(\infty)]/[N_{30}(0) - N_{30}(\infty)]$ is the fraction unrelaxed at time t_a and the values at 0 min and 18300 min are the unrelaxed (none equilibrium) and equilibrium state, respectively. Fitting the data results in a relaxation time of $\tau = (12 \pm 10)$ min and a fractional stretching exponent of $\beta = 0.3 \pm 0.1$ (see inset of Fig. 8). Similar values for τ in the range between 5 (quenched glass) and 13 min (long-time annealed glass) were obtained by fitting the crack length with the empirical model (Eq. (3)), indicating that the cracks are faster full-grown in high fictive temperature glasses. Agarwal and Tomozawa [54] have observed two orders of magnitude faster structural relaxation at the surface compared to the bulk structural relaxation. In the present study, the relaxation time associated with the resistance against SCCG at the glass surface is found to be around two orders of magnitude smaller than the values obtained for relaxation of bulk properties such as density ($\tau = (1800 \pm 100)$ min) and Young's modulus ($\tau = (1100 \pm 200)$ min). The latter relaxation times have been determined on the same glasses in our previous study [24].

5. Conclusions

We have revealed the effect of atmospheric water content on crack generation and propagation at the surface of an alkaline earth aluminosilicate glass composition with different fictive temperatures. The degree of change in the corresponding parameters (crack resistance CR and stress intensity at the crack-tip K_I) with humidity is found to depend on the thermal history of the aluminosilicate glass. Glasses of lower fictive temperature exhibit a larger decrease in CR and K_I with increasing atmospheric humidity. In addition, environmental effects on fatigue are found to decrease with the fictive temperature of the glasses. Enhanced resistance to fatigue of high-fictive temperature glasses is assumed to be a result of the larger amount of plastic deformation during indentation, which increases the resistance to fracture. Moreover, with respect to the increased water concentration in the glass surface in high fictive temperature glasses, the plastic deformation during cracking is relieved and mechanical fatigue resistance thus increases. In order to confirm this hypothesis, a quantification of the plastic deformation needs to be performed in future work. The surface relaxation processes controlling the growth kinetics at the crack-tip are found to be decoupled from the bulk relaxation of macroscopic properties such as density and Young's modulus as well as from short range rearrangements of the glassy state represent by stress relaxation [32].

Acknowledgements

Financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) by the priority program 1594 is gratefully acknowledged.

References

- [1] G.S. Rohrer, M. Affatigato, M. Backhaus, R.K. Bordia, H.M. Chan, S. Curtarolo, A. Demkov, J.N. Eckstein, K.T. Faber, J.E. Garay, Y. Gogotski, L. Huang, L.E. Jones, S.V. Kalinin, R.J. Lad, C.G. Levi, J. Levy, J.P. Maria, L. Mattos Jr., A. Navrotsky, N. Orlovskaya, C. Pantano, J.F. Stebbins, T.S. Sudarshan, T. Tani, K.S. Weil, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 3699–3712.
- [2] C.R. Kurkjian, P.K. Gupta, R.K. Brow, N. Lower, J. Non-Cryst. Solids 316 (2003) 114–124.
- [3] L. Wondraczek, J.C. Mauro, J. Eckert, U. Kuhn, J. Horbach, J. Deubener, T. Rouxel, Adv. Mater. 23 (2011) 4578–4586.
- [4] E. Orowan, Nature 154 (1944) 341–343.
- [5] S.M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 407–414.
- [6] T.A. Michalske, S.W. Freiman, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 284–288.
- [7] K. Hirao, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 497–502.
- [8] S.W. Freiman, G.S. White Jr., E.R. Fuller, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 108–112.
- [9] M. Tomozawa, W.-T. Han, W.A. Lanford, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2573–2576.
- [10] G.J. Roberts, J.P. Roberts, Phys. Chem. Glasses 5 (1964) 26–32.
- [11] H. Li, A. Agarwal, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1393–1396.
- [12] J.L. Armstrong, M.J. Matthewson, C.R. Kurkjian, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 3100–3108.
- [13] M. Tomozawa, Annu. Rev. Mater. Sci. 26 (1996) 43–74.
- [14] Y.K. Lee, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 248 (1999) 203–210.
- [15] S. Striepe, J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 375 (2013) 47–54.
- [16] R.W. Armstrong, W.L. Elban, S.M. Walley, Int. J. Mod. Phys. B 27 (2013) 1330004.
- [17] R.F. Cook, G.M. Pharr, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 787–817.
- [18] M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, in: M. Kunugi, M. Tashiro, N. Soga (Eds.), Proc. X Int. Congr. Glass, vol. 11, Ceram. Soc. Japan, Kyoto, 1974, pp. 39–46.
- [19] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1768–1773.
- [20] A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, J. Non-Cryst. Solids 31 (1979) 415–428.
- [21] S. Yoshida, J.C. Sangleboeuf, T. Rouxel, J. Mater. Res. 20 (2005) 3404–3412.
- [22] T. Rouxel, H. Li, J.P. Gui, F. Augereau, B. Rufflé, J. Appl. Phys. 107 (2010) 094903.
- [23] S. Striepe, J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1480–1485.
- [24] S. Striepe, M. Potuzak, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 362 (2013) 40–46.
- [25] S. Striepe, M.M. Smedskjaer, J. Deubener, U. Bauer, H. Behrens, M. Potuzak, R.E. Youngman, J.C. Mauro, Y. Yue, J. Non-Cryst. Solids 364 (2013) 44–52.
- [26] B.R. Lawn, T.P. Dabbs, C.J. Fairbanks, J. Mater. Sci. 18 (1983) 2785–2797.
- [27] M.M. Smedskjaer, M. Jensen, Y.Z. Yue, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 893–897.
- [28] S. Ito, T. Taniguchi, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 173–179.
- [29] A. Koike, M. Tomozawa, S. Ito, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2675–2680.
- [30] B. Varughese, Y. Lee, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 241 (1998) 134–139.
- [31] M. Potuzak, J.C. Mauro, T.J. Kiczanski, A.J. Ellison, D.C. Allan, J. Chem. Phys. 133 (2010) 091102.
- [32] M. Potuzak, R.C. Welch, J.C. Mauro, J. Chem. Phys. 135 (2011) 214502.
- [33] M. Potuzak, X. Guo, M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, J. Chem. Phys. 138 (2013) 12A501.
- [34] A.J. Ellison, I.A. Cornejo, Int. J. Appl. Glass Sci. 1 (2010) 87–103.

- [35] S.N. Crichton, M. Tomozawa, J.S. Hayden, T.I. Suratwala, J.H. Campbell, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3097–3104.
- [36] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 13–16.
- [37] B.R. Lawn, D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 347–350.
- [38] G.D. Quinn, R.C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 673–680.
- [39] R.O. Ritchie, Nat. Mater. 10 (2011) 817–822.
- [40] P. Vullo, M.J. Davis, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 180–184.
- [41] S.M. Wiederhorn, Fract. Mech. Ceram., 4, Plenum, New York, 1974. 613–646.
- [42] A. Koike, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 5522–5530.
- [43] J.D. Helfinstine, S.T. Gulati, D.G. Pickels, in: L.D. Pye, W.C. LaCourse, H.J. Stevens (Eds.), The physics of non-crystalline solids, Taylor & Francis, London, 1992, pp. 654–658.
- [44] T.A. Michalske, W.L. Smith, B.C. Bunker, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1993–1996.
- [45] K. Gupta, D. Inniss, C.R. Kurkjian, D.L. Brownlow, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2445–2449.
- [46] G.E. Stong, J. Am. Ceram. Soc. 20 (1937) 16–22.
- [47] F.C. Eversteijn, J.M. Stevels, H.I. Waterman, Phys. Chem. Glasses 1 (1960) 134–136.
- [48] G.R. Irwin, Fracture Dynamics, Fracturing of Metals, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1948, pp. 147–166.
- [49] E. Orowan, Rep. Prog. Phys. 12 (1948) 185–232.
- [50] T.M. Gross, M. Tomozawa, J. Appl. Phys. 104 (2008) 063529.
- [51] T.M. Gross, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4056–4062.
- [52] M. Tomozawa, Y.K. Lee, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 119–125.
- [53] A. Agarwal, K.M. Davis, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 191–198.
- [54] A. Agarwal, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 209 (1997) 264–272.
- [55] S. Fujita, A. Sakamoto, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 252–258.
- [56] M. Tomozawa, R.W. Hepburn, J. Non-Cryst. Solids 345 (2004) 449–460.
- [57] M. Tomozawa, P.J. Lezzi, R.W. Hepburn, T.A. Blanchet, D.J. Chermiak, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 2650–2662.



Effect of lithium-to-magnesium ratio in metaphosphate glasses on crack-tip condensation and sub-critical crack growth

S. Striepe, J. Deubener*

Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology, Zehntnerstraße 2a, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany



ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 February 2013

Received in revised form 19 April 2013

Available online xxxx

Keywords:

Phosphate glasses;

Slow crack growth;

Capillary condensation;

Mixed mobile ion effect

ABSTRACT

Corner cracks were initiated in a series of lithium–magnesium–metaphosphate glasses with different Li-to-Mg ratios by performing Vickers indentation under humid conditions (RH = 50% and RH = 65%) and in dry nitrogen gas atmosphere (RH = 0.01%). Propagation of each crack was observed up to 240 h. Distinct condensation of water at the crack-tip up to 30 μm occurred in humid environments, which led to a decrease in open crack length, while in dry nitrogen gas atmosphere this phenomenon was absent. A square root of time dependence was observed for the crack-tip condensation (CTC) kinetics as well as for weight gain experiments on crack-free glass specimens. Slow crack growth and CTC were dependent on the Li-to-Mg ratio of the glasses and showed a negative deviation from a linear compositional trend. Deviation of CTC was largest for glasses of Li-to-Mg ratio >2:1 indicating a mixed mobile ion effect beyond charge neutrality, while the fatigue resistance exhibited a maximum at concentrations of equal charge. On the other hand a positive deviation from additivity was found for hardness and Young's modulus indicating increased resistance against elastic and plastic deformation for glass compositions of mixed Li⁺ and Mg²⁺ ions.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Crack-tip condensation (CTC) and crack tip blunting (CTB) are well-known environmentally driven phenomena in fracture mechanics of brittle solids, mainly in glasses. Depending on the environmental condition, that is the water partial pressure (p_{H_2O}) and the temperature (T), deviations from the classical sub-critical crack growth (SCCG) as proposed by Charles and Hillig [1,2] and Wiederhorn [3] for a given stress intensity are evident. CTB has been associated with the crack retardation time for glasses aged in humid environments at higher temperatures [4,5], while CTC was related to anomalous high SCCG under humidity condition well below water saturation pressure (relative humidity RH > 30%) [3]. Crack arrest under load has been observed also for sharp crack-tip geometry (ogee arch) at low stress intensities and ambient temperatures [6]. This was accompanied, as a consequence of a glass–water interaction for long hold times, with a bifurcated crack-tip when the crack was repropagated under higher load. Besides crack-tip geometry affecting the so called static fatigue limit of glasses, condensation phenomena at the crack-tip were evidenced for pure silica glass at low SCCG ($\approx 10^{-10}$ m s⁻¹) using in-situ atomic force microscopy [7]. Using the same experimental technique, Ciccotti et al. [8] showed that the condensation length increased with increasing RH in the atmosphere. CTC can be explained by the theory of capillary condensation, i.e. the local reduction of the water vapor saturation pressure

at a concave surface geometry (crack-tip) below dew point using the Kelvin equation:

$$\frac{p_r}{p_s} = \exp\left(\frac{\gamma M}{r \rho R T}\right) \quad (1)$$

with p_r = equilibrium vapor pressure above a curved liquid surface of radius r , p_s = equilibrium saturation vapor pressure above a flat surface, γ = surface tension, M = molecular weight, ρ = density and RT = molar thermal energy.

Crichton et al. [9] identified p_{H_2O} vs. T regions where CTC and CTB significantly influenced the “normal” slow crack growth associated with region I of the Wiederhorn model [3] in a phosphate laser glass. In particular, they showed that anomalous high SCCG occurred from $p_{H_2O} = 1333$ Pa– $T = 290$ K to $p_{H_2O} = 26,000$ Pa– $T = 348$ K, which was in agreement with the theory of capillary condensation using the water saturated vapor pressure as upper boundary and a crack-tip radius of 1.5 nm as the lower limit.

Sorption of water in cracks is accompanied with a weight gain as observed firstly by Howes and Szameitat [10] for crack-bearing soda-lime glasses exposed to controlled-humidity environments. Later, Lee and Tomozawa [11] showed that in phosphate glasses at room temperature both the water up-take during crack growth and SCCG increased with decreasing internal water content of the glasses. This was based on SCCG promoting effects of diffusive glass–water reactions due to the deliquescent nature of phosphorous oxides. On the other side, water-rich phosphate glasses were more prone to CTB when loaded at higher temperatures [12].

* Corresponding author. Tel.: +49 5323 722463; fax: +49 5323 723710.

E-mail address: joachim.deubener@tu-clausthal.de (J. Deubener).

Due to the high chemical durability of silicate glasses the reported CTC data are only in the nanometer scale and are difficult to observe [7,8]. In phosphate glasses, however, a longer condensation length is expected, which is promoted by the dissolution of glass components into the surface liquid. Besides the strong effect of internal water (minor constituent) on CTC, contributions of major components of phosphate glasses, e.g. mixed mobile ions, are still unknown. To fill this gap we report on CTC in humid air of a series of Li–Mg metaphosphate glasses with susceptibility to water attack of Li/(Li + Mg) ratio from zero to one using Vickers indentation experiments and 3D-laser scanning microscopy. To the best of our best knowledge a compositional dependence of CTC phenomena has not been reported. The study aims therefore in revealing a correlation between the mixed mobile ion ratio and the rates of CTC and SCCG as well as relating these properties to the intrinsic elastic constants.

2. Experimental

2.1. Glass preparation and density

Glasses in the ternary system $x \text{ Li}_2\text{O} - (50 - x) \text{ MgO} - 50 \text{ P}_2\text{O}_5$ with $x = 0, 12.5, 25, 33.3, 40$ and 50 (mol%)—labeled accordingly as L0, L13, L25, L33, L40 and L50 glass—were prepared from mixtures of $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Lithium carbonate-free batches were heated up (90 Pt–10 Rh crucible) from room temperature to 1500 K with an average heating rate of 10 K min^{-1} dwelled for 1 h, poured into a graphite mold and cooled down uncontrolled to room temperature. With increasing the lithium carbonate content of the batch lower melting temperatures were used (down to 1073 K for L50) to minimize lithium evaporation. To normalize the thermal history, glasses were heated to their glass transition temperature, i.e. 783 K (L0), 733 K (L13), 673 K (L25), 648 K (L33), 608 K (L40) and 580 K (L50) dwelled for 1 h and subsequently cooled down to room temperature with a cooling rate of $1\text{--}3 \text{ K min}^{-1}$. Rectangular plates were prepared from the cooled glasses by cutting, grinding and polishing one top and one face sides using diamond paste (size = $1 \mu\text{m}$) under water-free conditions and finally keeping the specimens in containers with desiccant.

Density was determined from buoyancy in pure ethanol ($\rho = 0.790 \text{ kg m}^{-3}$), which resulted in an experimental uncertainty of $\Delta\rho = \pm 0.005 \text{ g cm}^{-3}$.

2.2. Elastic and micromechanical properties

Elastic properties were calculated from longitudinal (10 MHz) and transversal (4 MHz) ultrasonic velocities (Krautkramer Branson USD 15 S, Hürth, Germany) and density data at room temperature (293 K). Therefore, a glass specimen of size $25 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ was placed with polished face on the transducer/receiver device and the signal delay time Δt of the echo was measured. Using the ultrasonic path length, which is twice the sample height h , the ultrasonic velocity v_l for longitudinal and v_t for transversal mode were calculated as:

$$v_l = \frac{2h}{\Delta t_1} \quad \text{and} \quad v_t = \frac{2h}{\Delta t_2} \quad (2)$$

where, $\Delta t_1, \Delta t_2$ = delay times in the reflected ultrasonic signal peaks for longitudinal and transverse excitation, respectively. Real sample geometry, i.e. irregularities from plane-parallelism and signal resolution of the transducer/receiver device resulted in an error of the ultrasonic velocities of approximately 1.5% [13]. In isotropic media the elastic constants are calculated by

$$L = \rho v_l^2 \quad (3)$$

$$G = \rho v_t^2 \quad (4)$$

$$K = L - \frac{4}{3}G \quad (5)$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (6)$$

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (7)$$

where, ρ = density, μ = Poisson's ratio, and L, G, K, E = longitudinal, shear, compression, Young's modulus, respectively.

Indentation experiments were performed using Vickers diamond pyramid (Shimadzu HMV-2000, Kyoto, Japan) at a load $P = 9.81 \text{ N}$ and a dwell time of 15 s for which indentation size effects in phosphate glasses can be neglected [14]. A first series was performed under room conditions at $T = 293 \text{ K}$ and a water vapor pressure $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1169 \text{ Pa}$ (RH = 50%). The condition falls within the region where capillary condensation at the crack-tip occurred (reduction of water vapor pressure over a concave shaped surface $(p_r/p_s) \leq 0.5$ (Eq. (1)) for $r \geq 1.5 \text{ nm}$). A second series with the same imprint parameters was conducted in a glove box under pure nitrogen atmosphere at 303 K and a water vapor pressure $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5 \text{ Pa}$ (0.01% RH). For this condition capillary condensation is not likely to occur since the saturation limit (Eq. (1)) is reached only for a physically unrealistic sharp crack-tip $\leq 0.24 \text{ nm}$. Additionally, a third series of indents under higher water vapor pressure $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1519 \text{ Pa}$ (RH = 65%) was performed at $T = 293 \text{ K}$, where CTC is expected to be active too. After indenting 3-D laser scanning microscopy (Keyence VK-9700, Osaka, Japan) was used to determine the indentation diagonal $2a$, the total crack length c , and the open crack length l of radial cracks at different time intervals up to 240 h (Fig. 1). For the second series a glove box was equipped with the laser scanning microscope. Samples were stored inside the glove box for subsequent determination of the crack parameters, while for the first and third series storage and microscopy were performed at $T = 293 \text{ K}$ and at $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1169 \text{ Pa}$ and $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1519 \text{ Pa}$ outside the glove box, respectively. The “initial” crack-to-indent size ratio was measured approximately 30 s after

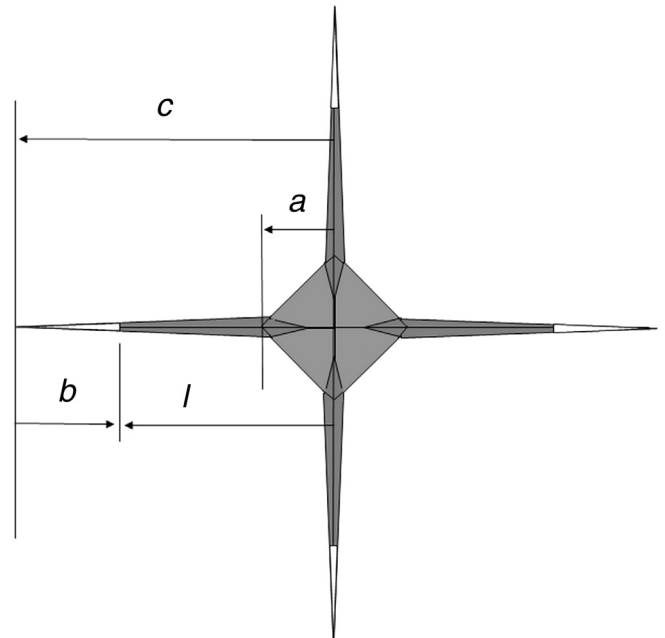


Fig. 1. Schematic indent with half-diagonal indent size a , total crack length c , open crack length l , and crack-tip condensation length $b = c - l$.

the indentation experiment. Vickers hardness was calculated from the initial indent size as:

$$H = \frac{P}{2.157 \times 10^{-3} a^2} \quad (8)$$

with H = Vickers hardness (GPa), P = applied load (N) and a = half-diagonal of the indent (μm).

From the obtained data of Vickers hardness H , Young's modulus E , crack length c , the half diagonal of the indent size a and a geometrical factor ϕ (≈ 3) the stress intensity at the crack tip K_I was calculated using the approach of Niihara et al. [15], which showed a strong correlation with fracture toughness values measured using standard techniques (Chevron notch beam) [16]. We note that the applied load $P = 9.81$ N led to crack-to-indent size ratios $c/a > 2.5$, which were sufficient to generate a semi-elliptical median-radial crack system (half-penny), which is necessary to satisfy the following equation for calculating K_I , when c is measured immediately after the indentation [15,17]:

$$K_I = 0.129 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{HV\sqrt{a}}{\phi} \right) \left(\frac{HV}{E\phi} \right)^{-2/5} \quad (9)$$

Further, we note that the fracture toughness values obtained from Vickers indentation tests are different from those determined using other standardized tests [18] and should therefore only be used for internal comparison.

2.3. Infrared spectroscopy

The water content of the phosphate glasses was determined from the thickness corrected absorbance A_N/d at the OH vibration band maximum close to 3100 cm^{-1} [19] and using an effective absorption coefficient of 30 ppmw OH cm [20–23]. Absorbance of polished glass specimens (thickness $d = 1.5\text{--}3.0 \text{ mm}$) was measured in the near infrared region at wave numbers from 2000 to 5000 cm^{-1} using an FTIR spectrometer (Vertex 70, Bruker, Billerica, USA) in air at room temperature.

2.4. Water sorption

Water sorption on the surface of lithium magnesium metaphosphate glasses was measured for a forth series of specimens (crack-free) by recording the weight gain exposed to controlled environment ($T = 333 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 18,905 \text{ Pa}$ (RH = 95%)) using a temperature humidity chamber (Espec SH-241, Osaka, Japan).

3. Results

3.1. Elastic constants, microhardness and density

Values of the micromechanical properties of the L0–L50 glasses were compiled together with the density data in Table 1. All parameters of Table 1 showed a non-linear compositional change, clearly indicating a mixed mobile ion effect. In particular, density, Young's modulus and Vickers hardness were largest for the L25 and L33 glasses, respectively, while Poisson's ratio was smallest for the L25 glass (Fig. 2).

3.2. Crack-tip condensation (CTC) and sub-critical crack growth (SCCG)

A typical propagation of a corner crack of a lithium-rich glass (L40) is shown in Fig. 3. This crack was initiated, stored (sit-in time) and measured under humid conditions outside the glove box, i.e. series 1 ($T = 293 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1169 \text{ Pa}$). Black arrows indicate approximate positions of the meniscus inside the crack while white arrows mark the actual crack-tip. From the series of images it can be clearly seen that with increasing sit-in time the total crack length c increases, whereas the position of the liquid–vapor surface inside the crack moves towards the plastic deformation zone. In reflected light microscopy the open crack appears black (high contrast) due to the relatively high difference in the refractive index $\Delta n \approx 0.5$ at the glass–vapor surface. In contrast, the brighter color (low contrast) of the water filled crack-tip resulted from a lower Δn value at the glass–water interface (≈ 0.2). Starting from an initial crack length of $\approx 89 \mu\text{m}$ (30 s after indentation) the crack grows within 240 h by about $6 \mu\text{m}$ to $\approx 95 \mu\text{m}$ length. After 24 h the open crack length l deviates from the total crack length c , i.e. l decreased strongly to $\approx 85 \mu\text{m}$ due to CTC. The difference of c and l , i.e. the condensation length b increased up to $30 \mu\text{m}$ for the 240 h sit-in time (Fig. 4). CTC was totally removed by storing the glass subsequently inside the glove-box. In contrast to the optical appearance of the crack-tip at humid conditions, cracks initiated, stored (sit-in time) and measured under dry conditions inside the glove box, i.e. series 2 ($T = 303 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5 \text{ Pa}$) showed only very small increase in total crack length c for sit-in times up to 72 h and the absence (on microscopic scale) of CTC (Fig. 5).

Fig. 6 shows the temporal evolution of c for relatively short sit-in times up to 1 h of other cracks of series 1 ($T = 293 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1169 \text{ Pa}$) and series 3 ($T = 293 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1519 \text{ Pa}$) due to sub-critical crack growth (SCCG) outside the glove-box. During this initial period CTC was not observable ($c \approx l$), i.e. the condensation length b is assumed to be below the lateral resolution of the microscope ($< 0.2 \mu\text{m}$) with exception of L50 of series 3, where water filled the crack rapidly ($< 1 \text{ min}$). The high-lithium glass (L40) showed an increase in c between 0.5 and 60 min of sit-in time of ca. $5 \mu\text{m}$ (series 1) and about $10 \mu\text{m}$ (series 3), while in the lithium-free metaphosphate glass (L0) SCCG led only to a slight increase in c of $\approx 1 \mu\text{m}$ (series 1) and about $7 \mu\text{m}$ (series 3), respectively. For all glasses

Table 1

Density ρ , Young's modulus E and Poisson's ratio μ of lithium magnesium metaphosphate glasses L0–L50 of mixed ion ratio $\text{Li}/(\text{Li} + \text{Mg})$, molar volume V_M , compactness C and nominal composition $x \text{ Li}_2\text{O} - (50 - x) \text{ MgO} - 50 \text{ P}_2\text{O}_5$ (mol%). Thickness corrected absorbance A_N/d of OH-peak at $\approx 3100 \text{ cm}^{-1}$ and internal OH content c_{OH} . Numbers in parentheses give uncertainty of the last digit.

Glass	x (mol%)	$\text{Li}/(\text{Li} + \text{Mg})$	ρ (g cm^{-3})	V_M^a ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	C^b (%)	E (GPa)	μ	A_N/d (cm^{-1})	c_{OH} (wt.%)
L0	0	0	2.479(5)	36.76(7)	51.8(1)	55.6(1)	0.256(3)	5.4(3)	0.016(1)
L13	12.5	0.40	2.541(5)	35.35(7)	54.1(1)	66.4(1)	0.252(1)	3.4(1)	0.010(1)
L25	25	0.67	2.544(5)	34.80(7)	55.2(1)	68.7(1)	0.251(1)	12.1(6)	0.036(2)
L33	33.3	0.80	2.517(5)	34.82(7)	55.4(1)	66.1(1)	0.252(1)	8.1(4)	0.024(1)
L40	40	0.89	2.467(5)	35.25(7)	54.8(1)	61.7(1)	0.257(1)	10.5(5)	0.031(2)
L50	50	1	2.338(5)	36.75(7)	52.8(1)	49.7(1)	0.272(2)	4.1(2)	0.012(1)

^a $V_M = M_{\text{Glass}} / \rho_{\text{Glass}}$.

^b $C = \sum x_i V_i / V_M$ with x_i = molar fraction, $V_i = 4\pi N_A (r_i^3 + k r_O^3) / 3$ the ionic volume of the i th constituent (N_A = Avogadro number, r_i = ionic radius using $r_O = 135 \text{ pm}$ [24] and the distance of the Li-, Mg- and P-oxygen bond in L50 glass, i.e. $\text{P}^{\text{IV}}\text{--O} = 152 \text{ pm}$, $\text{Li}^{\text{IV}}\text{--O} = 202 \text{ pm}$ [25] and in L0 glass, i.e. $\text{P}^{\text{IV}}\text{--O} = 154 \text{ pm}$, $\text{Mg}^{\text{V}}\text{--O} = 204 \text{ pm}$ [26]) with M_jO_k chemical formula and molar volume V_M of the glass.

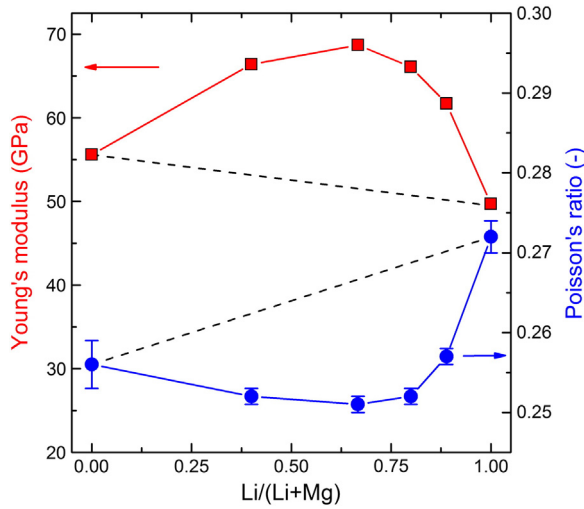


Fig. 2. Young's modulus and Poisson's ratio as a function of Li/(Li + Mg) ion ratio. Dashed lines represent linear behavior of compositional additivity. Full lines serve as guide for the eye.

SCCG was largest at short times and decreased as the stress intensity decreases with increasing time and crack length. To approximate initial crack growth V , the first time derivative of c was determined using

$$c = Bt^n \quad (10)$$

and

$$\frac{dc}{dt} = V = nBt^{n-1} \quad (11)$$

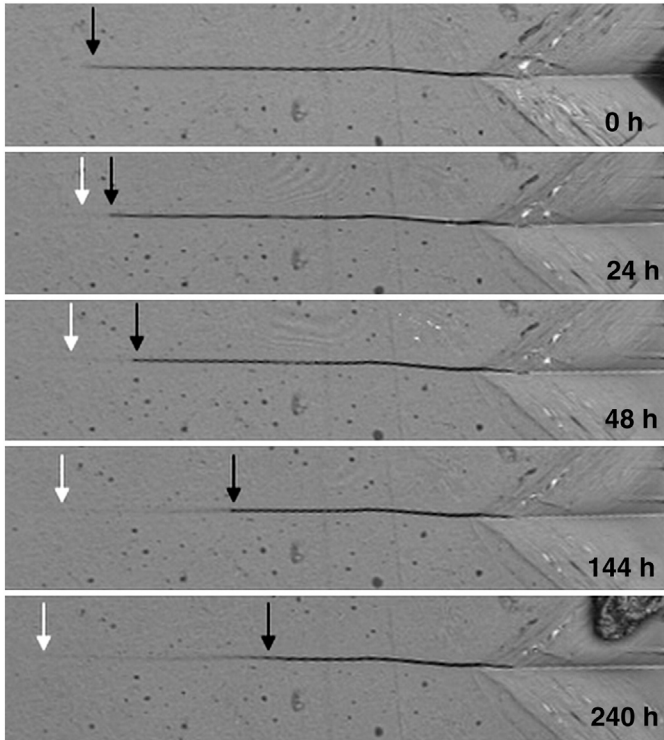


Fig. 3. Laser-scanning microscopy images of total crack length c (white arrows) and open crack length l (black arrows) in the L40 glass at increasing sit-in times (up to 240 h) under water vapor pressure of 1169 Pa after indentation ($P = 9.81$ N) at 293 K (series 1). The size of each image is $100 \times 30 \mu\text{m}^2$.

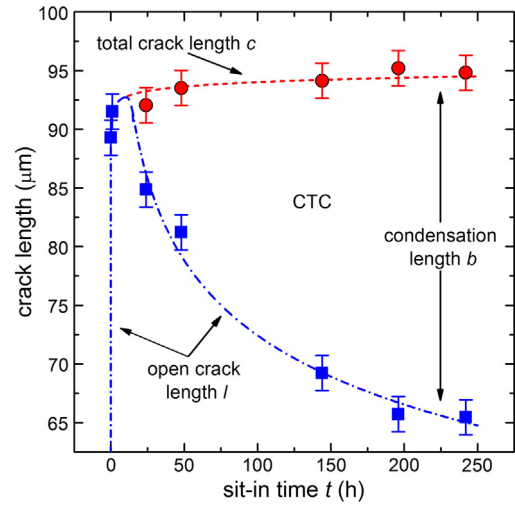


Fig. 4. Temporal evolution of total crack length c (red circles) and open crack length l (blue squares) with sit-in time t of Fig. 3 (L40 glass) at 293 K (series 1). $c = l$ for short sit-in times, while for long sit-in times $c > l$ with condensation length (water) $b = c - l$ up to $30 \mu\text{m}$ at the crack-tip ($t \approx 240$ h). Lines are intended as visual guides. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

with n = growth exponent and B = constant. The growth exponent was highest for the L50 glass and decreased with increasing magnesium content (Table 2). For each crack length a stress intensity factor K_I was calculated using Eq. (9). V then was plotted as a function of the calculated stress intensity factor and fitted according to the Paris' law [27]:

$$V = AK_I^N \quad (12)$$

with A and N = fatigue parameters depending on environment and glass composition. The growth exponent was highest for the L50 glass and decreased with increasing magnesium content (Table 2).

For longer sit-in times ($t > 1$ h) water-filled crack-tips were observed for series 1 and 3. The condensation length b was found to depend on the composition of the lithium magnesium metaphosphate glasses and was highest for the lithium and lowest for the magnesium end members (Fig. 7). All glasses obey a linear trend of b vs. root square of sit-in time indicating a diffusion controlled mechanism of water

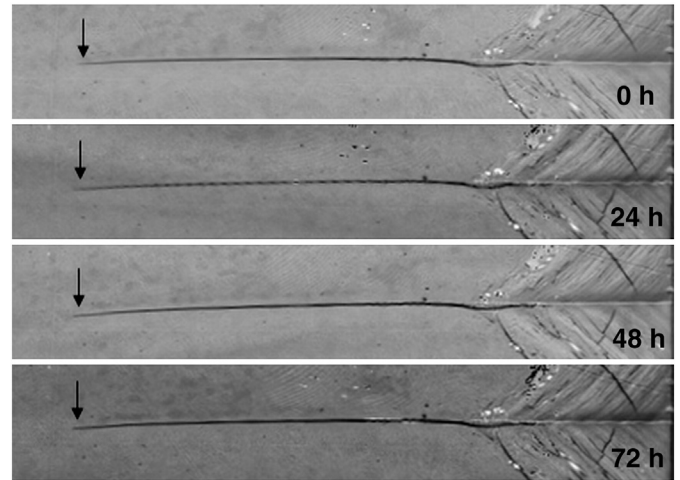


Fig. 5. Laser-scanning microscopy images of a radial crack in the L40 glass at increasing sit-in times (up to 72 h) under water vapor pressure of 0.5 Pa after indentation ($P = 9.81$ N) at 303 K (series 2). Crack-tip position is indicated by the black arrow. The size of each image is $125 \times 30 \mu\text{m}^2$.

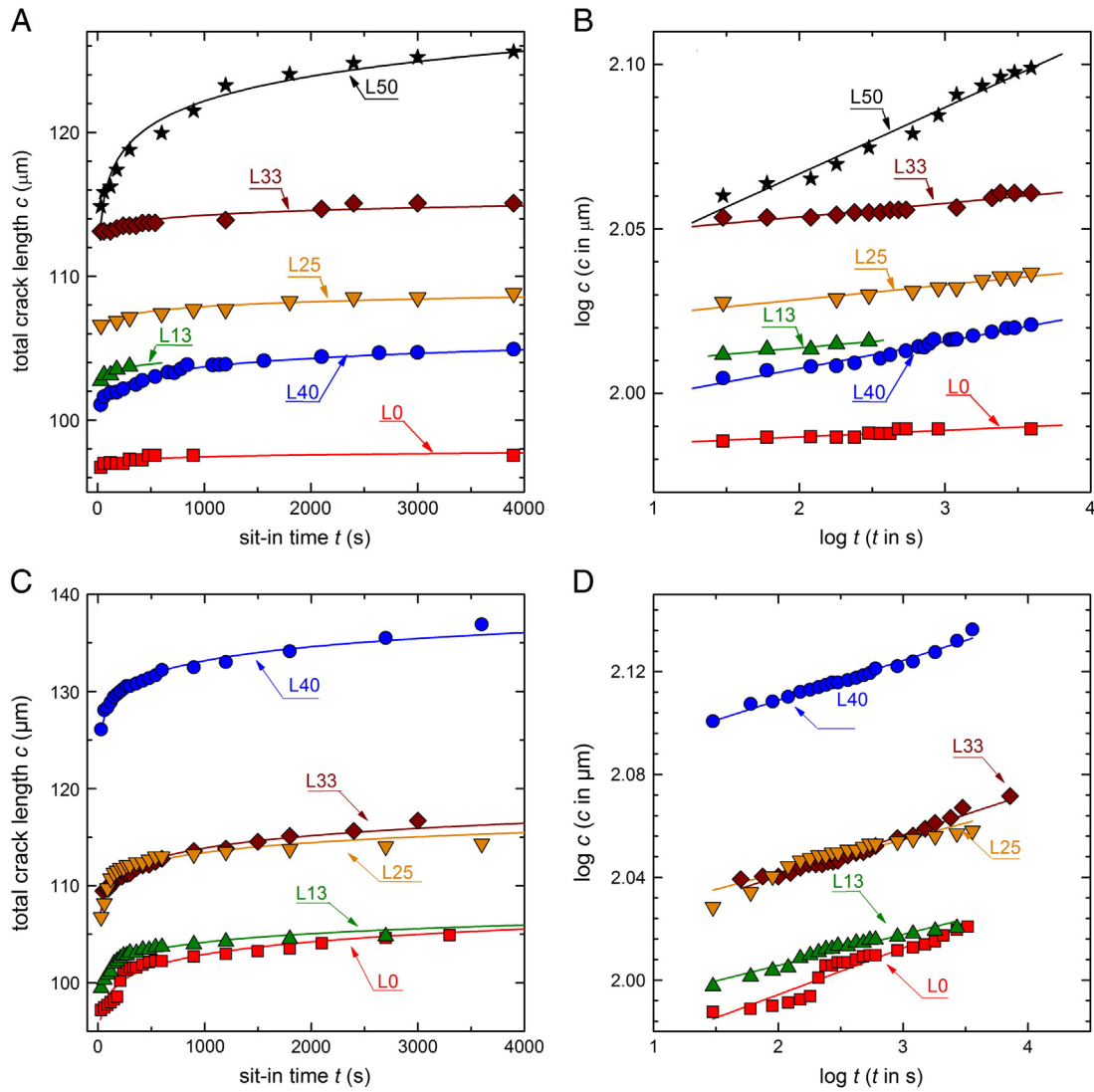


Fig. 6. Total crack length c as function of the sit-in time on linear and on double logarithmic scales after indentation ($P = 9.81$ N) at 293 K under water vapor pressures of 1168 Pa (series 1, figures A and B) and 1519 Pa (series 3, figures C and D), respectively. Straight lines are best fits through the $\log c$ vs. $\log t$ data of regression coefficient $R^2 = 0.76$ (L0), 0.92 (L13), 0.90 (L25), 0.86 (L33), 0.97 (L40) and 0.97 (L50) for series 1 and $R^2 = 0.91$ (L0), 0.94 (L13), 0.86 (L25), 0.97 (L33), and 0.98 (L40) for series 3. The error in crack length (maximum repeatability) was $1 \mu\text{m}$ (\approx symbol size).

sorption at the crack surfaces. CTC was quantified by determining the rate $u = db/dt^{0.5}$ from the slope of the best straight line fitted through the b vs. $t^{0.5}$ data (Fig. 7). The condensation rate at the crack-tip u increased from $0.29 \pm 0.06 \mu\text{m h}^{-0.5}$ (L0) to $>32 \mu\text{m h}^{-1/2}$ (L50) with increasing Li-content for series 1 (Table 2). In order to compare the kinetics of CTC with those of weight gain experiments, crack-free glasses were held under humid conditions (series 4) $p_{\text{H}_2\text{O}} = 18,905$ Pa

(RH = 95%) and $T = 333$ K for times up to 358 h. Again, weight gain by water sorption at the surfaces of the glasses followed a root time dependence (not shown). The rate of weight gain $y = d(m/A_0)/dt^{0.5}$, that is the change in mass m per initial surface A_0 with the change of root square of time t showed a non-linear compositional dependence and y was highest ($43 \pm 4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-0.5}$) for L50 glass and smallest ($0.27 \pm 0.05 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-0.5}$) for L13 glass (Table 2).

Table 2

Coefficient B and exponent n of SCCG (for c in μm and t in s, Eqs. (10–11)) and corresponding fatigue resistance parameter N (Eq. (12)) for series 1 and 3, Vickers hardness H ($P = 9.81$ N) and rate of CTC ($u = db/dt^{0.5}$) for series 1 and rate of weight gain ($y = d(m/A)/dt^{0.5}$) of series 4 of lithium magnesium metaphosphate glasses L0–L50. Numbers in parentheses give uncertainty of the last digit.

Glass	Series 1				Series 3				Series 4 (crack-free)	
	Log B	n	N	u ($\mu\text{m h}^{-0.5}$)	Log B	n	N	H (GPa)	y ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-0.5}$)	
L0	1.9828(9)	0.0020(4)	101	0.29(6)	1.958(3)	0.018(1)	36	3.6(1)	2.0(4)	
L13	2.006(1)	0.0039(7)	169	0.44(6)	1.982(2)	0.0121(7)	51	5.0(2)	0.27(5)	
L25	2.020(1)	0.0044(5)	149	1.34(2)	2.016(3)	0.012(1)	55	4.6(3)	0.45(7)	
L33	2.046(1)	0.0041(5)	162	2.0(1)	2.009(2)	0.0160(6)	41	4.4(3)	1.7(3)	
L40	1.991(1)	0.0082(4)	80	2.2(1)	2.078(1)	0.0155(5)	42	3.9(2)	17(2)	
L50	2.026(3)	0.020(1)	32	>32	–	–	–	2.4(3)	43(4)	

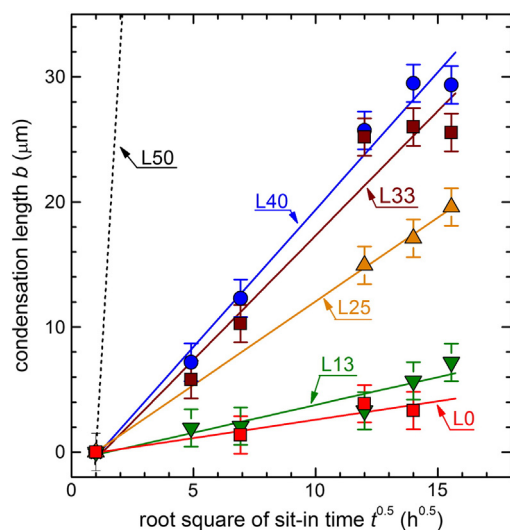


Fig. 7. Length of water-filled crack-tip b as a function of the square root of sit-in time t under water vapor pressure of 1169 Pa after indentation ($P = 9.81$ N) at 293 K (series 1). Lines are best fit through the data of regression coefficient $R^2 = 0.98$ (L40); 0.97 (L33); 0.98 (L25); 0.83 (L13); and 0.85 (L0). Crack was already filled after 24 h (L50).

4. Discussion

As shown for silicate glasses (see e.g. [28]), both water adsorption at the surface and water absorption in the glass (solubility) may contribute to SCCG in Li–Mg metaphosphate glasses. Adsorption and therefore SCCG will increase with increasing p_{H_2O} . According to the Kelvin equation (Eq. (1)) the environmental conditions of the first and third series led to CTC [9], whereas for the second series the absence of CTC indicated that the local dew point at the crack-tip was not reached. Due to deliquescent character of phosphorous oxides, the liquid condensation length in cracks reached up to 30 μm in Li–Mg metaphosphate glasses (Fig. 3), which exceeded the so far observed limit (≈ 100 –2000 nm) in silica and soda-lime silicate glasses using in-situ AFM techniques [29]. Water absorption in glasses was reported to promote crack growth. Thus, Lee and Tomozawa [11] and Suratwala et al. [12] found higher SCCG for glasses with higher water content. Furthermore, a higher water content led to a smaller weight gain rate [11]. In order to relate our findings with the internal water content of the L0–L50 glasses, FTIR-absorbance spectra in the near infrared region were shown in Fig. 8. The IR absorbance of ≈ 3.4 to 12.1 cm^{-1} due to the OH stretching band at 3100 cm^{-1} was in the same range as reported by Suratwala et al. [12] (4.2 – 25.5 cm^{-1}) but larger than in Lee and Tomozawa [11] (0.49 – 1.67 cm^{-1}). In particular, the water content of L25 (0.036 wt.% OH), L33 (0.024 wt.% OH) and L40 (0.031 wt.% OH) deviated notably from the average value of the other three Mg–Li metaphosphate glasses (0.013 ± 0.003 wt.% OH, Table 1). Using the reported dependence of the water content on the weight gain rate y for metaphosphate glasses [11], the effects of higher internal water in L25, L33, and L40 were approximated as 30%, 20% and 25%, respectively. Thus, the compositional dependence of y and u shown in Table 2 is assumed to be governed by the change in the alkali-to-alkaline earth ion ratio.

The mixed mobile ion effect on Vickers hardness and cracking was recently observed for sodium–lithium–silicate, -phosphate and -borate glasses by Mohajerani and Zwanziger [30]. They found a positive deviation from additivity at the Na/(Na + Li)-ratio = 0.5, which was explained with reduced ion mobility in mixed alkali glasses as the changes in Vickers hardness—based on constant packing density over the alkali ratio—are only due to a different amount of plastic flow [30,31]. The plastic flow of the glass is assisted by the hopping of network modifiers [31] and is reduced in mixed oxide glasses, which makes the network more rigid. However in the L0–L50 glasses, molar

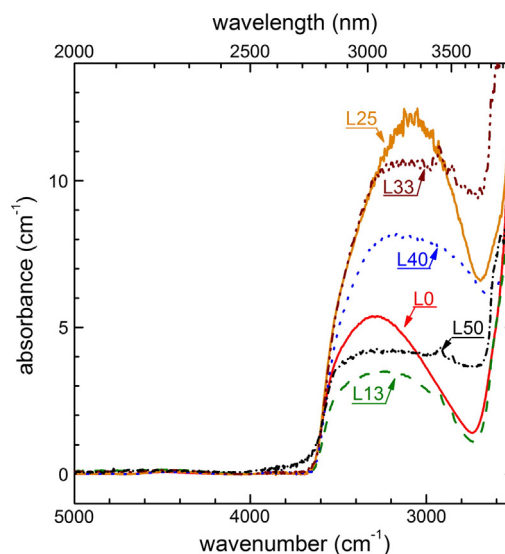


Fig. 8. Absorbance spectra in the near infrared region of the Li–Mg-metaphosphate glasses.

volume deviated negatively and compactness (atomic packing factor) positively from linear compositional trend (Table 1), which emphasized that besides plastic flow also the smaller free volume of the mixed Li–Mg metaphosphate glasses diminishes compaction and increases elastic resistance under sharp contact loading. Thus, both effects may contribute to Vickers hardness, which deviated positively from compositional additivity (Table 2).

Similar effects were shown in Fig. 9 for the rate of crack tip condensation u and the weight gain rate of surficial water sorption y , which both showed a negative deviation from a linear trend with highest difference at the Li-to-Mg ratios of 3:1 and 6:1, respectively. In general the condensation rate and water sorption were found highest in the Li-metaphosphate glass (L50). Thus, we assume the exchange of protons from water for lithium from the phosphate glass as recently reported by Tomozawa et al. [32] to predominate the underlying

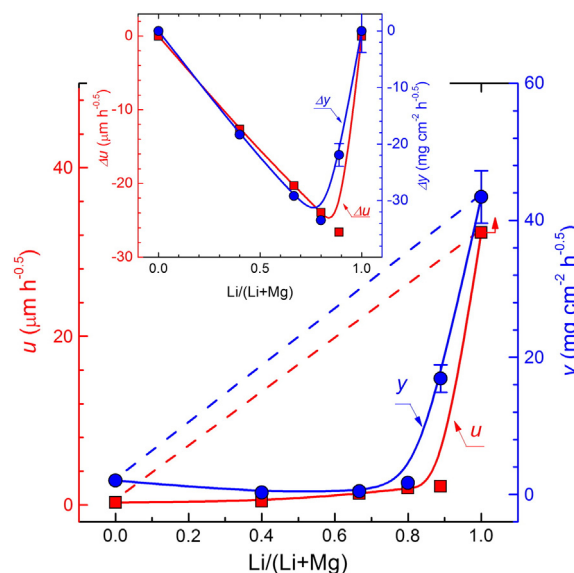


Fig. 9. Rate of crack-tip condensation u (left ordinate, series 1) and rate of weight gain due to surficial water sorption y (right ordinate, series 4) for $t > 1.1$ h as a function of the Li/(Li + Mg) ion ratio. Dashed line represents u and y on the basis of compositional additivity. Full lines serve as guide for the eye. Inset: Deviation of condensation rate Δu ($\Delta u = u - u_{\text{linear}}$) and sorption rate Δy ($\Delta y = y - y_{\text{linear}}$) from the linear compositional trend vs. Li/(Li + Mg) ion ratio.

diffusion mechanism. In this study the ratio of hydrogen in the hydrated layer to the original alkali content of the glass was found to be close to unity, which confirms a proton rather than a hydronium ion exchange for the alkali cation. In the presence of Mg^{2+} ions the mobility of Li^+ is decreased, which results in the strong non-linear compositional trend of u and y of Fig. 9. The maximum deviation was found for Li-to-Mg ratios larger than 2:1, which indicate that other contributions may account for a mixed mobile ion effect of u and y beyond charge neutrality.

On the other side the crack geometry plays an important role in the crack-tip condensation process. Radial cracks, which result from Vickers indentation experiments show a characteristic opening displacement (Irwin's parabola near to the crack-tip and Fett's arched profile further away from the crack-tip, see e.g. Refs. [33] and [34]), which differs from crack profiles obtained by glass-cutter scratches of Ref. [10]. Thus, the increasing opening of the crack from the tip towards the deformation zone can account for the observed square root time dependency of b . Hence, the crack condensation rate b can be seen as an interplay between the glass composition, environment and crack geometry.

Furthermore the compositional dependence of the resistance to fatigue glasses was found to deviate positively from linear trend. This is shown for series 1 and 3 glasses in Fig. 10, where the fatigue resistance parameter N (Eq. (12)) was normalized to the value of the Li-free glass (L0) of each series, respectively. The compositional dependence of N pointed out that the mechanochemical reactions at the crack-tip of the L0–L50 glasses are controlled by diffusion under participation of the mobile ions Mg^{2+} and Li^+ of the glass structure and that the kinetics are slowest for mixed concentrations of equal charge (Fig. 10). In particular we found that under the humid conditions of series 1 and 3, where CTC was evident for $t > 1$ h, and water condensation at the crack-tip was assumed due to the Kelvin equation (Eq. (1)) already for $t < 1$ h, the fatigue resistance N was a function of both, environment and glass composition (Table 2). The latter is in agreement with SCCG data of different laser phosphate glasses [9,12] (Fig. 11), while the former indicates that due to the deliquescent nature of phosphorous oxides, SCCG under CTC conditions may depend on the chemical nature of aqueous solution (e.g. pH-value). Thus, Li–Mg metaphosphate glasses of series 1 resulted in an anomalous high fatigue resistance ($80 \leq N \leq 169$). Such high values of N were so far only for oxynitride glasses reported [35], which are known as highly hydrolytic resistant materials. To understand this phenomenon more systematic studies are needed.

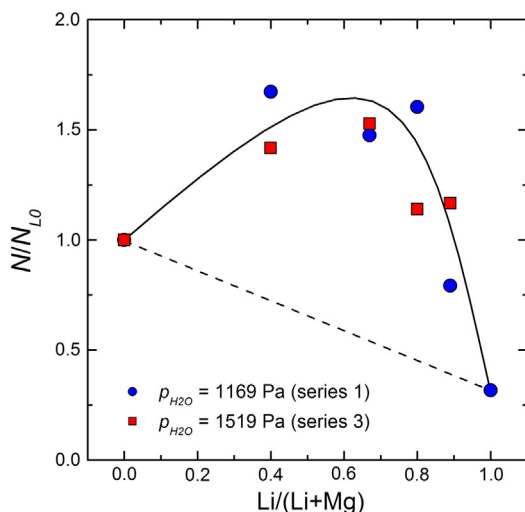


Fig. 10. Normalized fatigue resistance N/N_{L0} as a function of the $\text{Li}/(\text{Li} + \text{Mg})$ ion ratio. Dashed line represents N/N_{L0} on the basis of compositional additivity. Full line serves as guide for the eye.

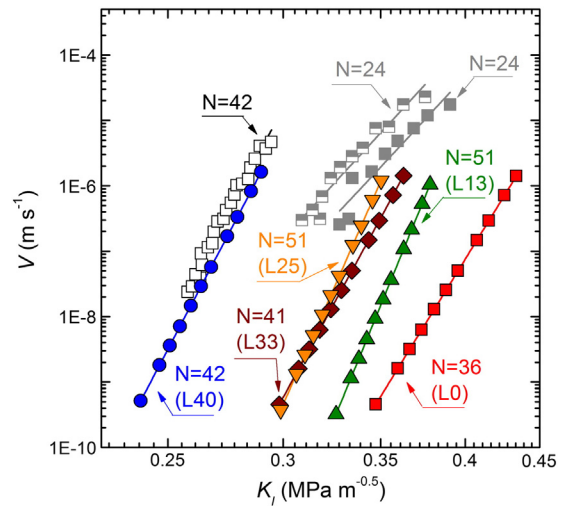


Fig. 11. Fatigue curves V vs. K_I under conditions of CTC. Data: Li–Mg metaphosphate glasses of series 3 ($T = 293$ K, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1519$ Pa), phosphate laser glasses of Ref. [9] ($T = 296$ K, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2300$ Pa, black squares) and Ref. [12] ($T = 298$ K, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2933$ Pa, gray squares).

5. Conclusion

Besides the elastic constants of metaphosphate glasses, the mechanochemical properties such as the rates of sub-critical crack growth and of water condensation at the crack-tip showed a non-linear compositional dependence along the lithium–magnesium join. Both kinetic parameters deviated negatively from compositional additivity, which revealed a mixed mobile ion effect for condensation and propagation of cracks under participation of the mobile ions Mg^{2+} and Li^+ of the glass structure.

Acknowledgments

Financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) by the priority program SPP 1594 is gratefully acknowledged.

References

- [1] R.J. Charles, W.B. Hillig, Symp. Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It, Union Sci. Continentale du Verre, Charleroi, Belgium, 1962, pp. 511–527.
- [2] W.B. Hillig, R.J. Charles, in: V.F. Zackey (Ed.), High Strength Materials, Wiley, New York, 1965, pp. 682–705.
- [3] S.M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 407–414.
- [4] S. Ito, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 368–371.
- [5] Y. Bando, S. Ito, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C36–C37.
- [6] J.P. Guin, S.M. Wiederhorn, J. Non-Cryst. Solids 316 (2003) 12–20.
- [7] L. Wondraczek, A. Dittmar, C. Oelgardt, F. Celarie, M. Ciccotti, C. Marliere, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 746–749.
- [8] M. Ciccotti, M. George, V. Ranieri, L. Wondraczek, C. Marliere, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 564–568.
- [9] S.N. Crichton, M. Tomozawa, J.S. Hayden, T.I. Suratwala, J.H. Campbell, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3097–3104.
- [10] V.R. Howes, A. Szameitat, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C218–C219.
- [11] Y.K. Lee, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 248 (1999) 203–210.
- [12] T.I. Suratwala, R.A. Steele, G.D. Wilke, J.H. Campbell, K. Takeuchi, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 213–227.
- [13] J. Deubener, H. Bornhöft, S. Reinsch, R. Mueller, J. Lumeau, L.N. Glebova, L.B. Glebov, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 126–131.
- [14] S. Striepe, N. Da, J. Deubener, L. Wondraczek, J. Non-Cryst. Solids (2012) 1032–1037.
- [15] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 13–16.
- [16] P. Vullo, M.J. Davis, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 180–184.
- [17] B.R. Lawn, D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 347–350.
- [18] G.D. Quinn, R.C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 673–680.
- [19] D. Ehrhart, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 546–552.
- [20] W. Müller-Warmuth, G.W. Schulz, N. Neuroth, F. Meyer, E. Degg, Z. Naturforsch. A20 (1965) 902–917.
- [21] H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani, S.E. Stokowski, J. Non-Cryst. Solids 95 & 96 (1987) 701–708.
- [22] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrhart, J. Non-Cryst. Solids 163 (1993) 74–80.
- [23] S. Striepe, J. Deubener, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1480–1485.

- [24] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [25] K. Muruganandam, M. Seshasayee, S. Patnaik, *Solid State Ionics* 89 (1996) 313–319.
- [26] U. Hoppe, R. Kranold, A. Barz, D. Stachel, J. Neuefeind, D.A. Keen, *J. Non-Cryst. Solids* 293–295 (2001) 158–168.
- [27] S.M. Wiederhorn, *Fract. Mech. Ceram.*, 4, Plenum, New York, 1974, pp. 613–646.
- [28] M. Tomozawa, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26 (1996) 43–74.
- [29] A. Grimaldi, M. George, G. Pallares, C. Marliere, M. Ciccotti, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 165505.
- [30] A. Mohajerani, J.W. Zwanziger, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 1474–1479.
- [31] A. Faivre, F. Despetis, F. Guillaume, P. Solignac, M. Ramonda, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2986–2989.
- [32] M. Tomozawa, D.J. Cherniak, P.J. Lezzi, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 3546–3550.
- [33] T. Fett, A.B. Kounga Njiwa, J. Rödel, *Eng. Fract. Mech.* 72 (2005) 647–659.
- [34] J. Deubener, M. Höland, W. Höland, N. Janakiraman, V.M. Rheinberger, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4 (2011) 1291–1298.
- [35] S. Dériano, A. Jarry, T. Rouxel, J.C. Sangleboeuf, S. Hamshire, *J. Non-Cryst. Solids* 344 (2004) 44–50.